



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

Hilos moleculares basados en polímeros de coordinación

Alejandro Guijarro Almodóvar

Madrid, 2009

A toda la gente que quiero

Si no te equivocas de vez en cuando,
es que no lo intentas

Woody Allen

Agradecimientos

Me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas que han hecho posible la realización de esta tesis. Espero que no se me olvide nadie porque hay mucha gente que se merece estar en estas líneas.

En primer lugar tengo que darle las gracias a Félix Zamora por darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo. Gracias por invitarme a formar parte de tu proyecto y enseñarme lo que es la investigación. Gracias por transmitirme tu entusiasmo, sin el cual no habría sido posible acabar esta tesis.

También me gustaría darle las gracias a Pablo Sanz por haber sido un ejemplo a seguir dentro y fuera del laboratorio. Don Pablo, no sabe cuanto le echo de menos. La temporada de terrazas no es lo mismo sin usted. Aunque hace ya tanto que nos dejó, estoy seguro de que nadie le ha olvidado.

Me gustaría agradecerles a todos los grupos de investigación que han colaborado en parte del desarrollo esta tesis. Al Prof. Dr. Julio Gómez (AFM, c-AFM), al Prof. Dr. José M. Soler (DFT), a la Dra. Simone S. Alexandre (DFT), a la Dra. Rosa di Felice (DTF), al Prof. Dr. Carlos Gómez (Medidas de Conductividad), al Dr. Oscar Castillo (DRX), a la Dra. Eva Freisinger (DRX) y al Dr. José Luis G. Fierro (XPS). Sin el trabajo en común con todos ellos esta tesis no habría alcanzado sus objetivos.

Quería agradecerles muy especialmente a todos los miembros de mi grupo que siempre han estado ahí para todo lo que he necesitado. A la ya felizmente doctora Señorita Doña Lorena, que siempre ha sido un ejemplo de entereza germana en mis momentos de ansiedad. A Rodrigo por su infatigable buen humor, tan necesario en los momentos más duros. A Gonzalo por todo lo que nos ha hecho reír. A Rubén por haberse interesado tanto por algunos de mis compuestos. A “las nuevas” Isadora, Cristina, Almudena, y Mari Luz por esa bocanada de aire fresco que han traído al laboratorio. A Pilar y Salomé por

haber estado siempre dispuestas a ayudarme. A Antonio Romero por su alegría contagiosa. Y en especial a Miguel Ángel con el que ha sido un placer trabajar y sin el cual habría estado literalmente perdido. ¿Cuántas veces habré subido a darle la lata en estos años?

Me gustaría darles las gracias a todos los miembros del Departamento por haberme acogido cuando estaba tan solo en un laboratorio tan vacío. A Leticia, Virginia y Dori que ya parecen de nuestro grupo. A Ismael por su paciencia. A Nani por ser tan competente. A Ana, Avi, Ángel y al resto del Departamento por haber sido siempre tan comprensivos conmigo.

A la gente del C-III, que fueron los primeros compañeros que tuve y en especial a Merche, David Olea, Carolina y Miriam.

A “los visitantes del espacio exterior” Urko, Carmen, Shen, Nicole y Sukraj, que en todos los casos dejaron un poco de ellos cuando se fueron.

También me gustaría agradecerle su paciencia a la gente que me rodea en mi día a día, a los que me han tenido que aguantar en este último año que ha sido tan duro. A mi querida Elena por ser un remanso de paz y por apoyarme mucho más de lo que ella se imagina. A Nata que me va a llevar de viaje en cuanto acabe todo esto con Gema, Ro, Adri, Diana, Sonia, Pedro, Sara, Jose o con quien sea porque todavía no me he enterado de a donde me va a llevar ni con quien. A Pao y Greg que nos van a enseñar Canadá. A Estefanía y sus “Informes Semanales”. A Leo y Chema que lo han hecho todo más llevadero con sus visitas sorpresa. A mi añorada Maite. A Juan Carlos que se va a quedar sin el polo. A Iker por ser tan “Iker” todo el rato. Al Choto por ser el descubrimiento revelación de la temporada. A Lydia por ser tan sensata. A Ceci y Elena que no sé si ponerlas en estos agradecimientos porque últimamente nos vemos poquísimo. A Maruxa por ser la compañera de piso ideal. A Javi que es mi vecino predilecto. A “las primas” por ser un desastre de proyecto que va a acabar mal. A Juan por presentarme a la Palo y a José María. A la Palo con la que no puedo quedar porque la OMS nos lo tiene prohibido. Y en especial a

José María porque siempre me escucha y me aconseja, a su manera, pero me aconseja y quiero que siga haciéndolo durante mucho tiempo.

Y finalmente darle las gracias a mi querida familia. A papá, mamá, Esther y Carlos por su apoyo, por soportar mi mal humor y pagar todas las matrículas que han hecho falta para llegar hasta aquí, que han sido unas cuantas. Por llevarme a la playa en verano. Y por todos esos tupperes con esa comida tan rica que me ha solucionado tanto, sobre todo en los días que he pasado en casa escribiendo esta tesis.

Publicaciones

Los resultados recogidos en esta memoria han dado lugar a las siguientes publicaciones:

- “From Coordination Polymer Macrocrystals to Nanometric Individual Chains”.
D. Olea, S.S. Alexandre, P. Amo-Ochoa, **A. Guijarro**, F. de Jesús, J.M. Soler, P.J. de Pablo, F. Zamora, J. Gómez Herrero, *Advanced Materials* 2005, 17, 1761-1765.
- “Assembling of Dimeric Entities of Cd(II) with 6-Mercaptopurine to Afford One-dimensional Coordination Polymers: Synthesis and Scanning Probe Microscopy Characterization”.
P. Amo-Ochoa, M.I. Rodríguez-Tapiador, O. Castillo, D. Olea, **A. Guijarro**, S.S. Alexandre, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Inorganic Chemistry* 2006, 45, 7642-7650.
- “Electrical Conductivity in Platinum-Dimer Columns”.
A. Guijarro, O. Castillo, A. Calzolari, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, R. di Felice, F. Zamora, *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 9736-9738.
- “Organization of Coordination Polymers on Surfaces by Direct Sublimation”.
L. Welte, U. García-Couceiro, O. Castillo, D. Olea, C. Polop, **A. Guijarro**, A. Luque, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Gómez Herrero, F. Zamora, *Advanced Materials* 2009, 21, 2025-2028.
- “Nanofibers generated by spontaneous self-assembly on surfaces of individual bimetallic building blocks”.
R. Mas-Ballesté, R. Gonzalez-Prieto, **A. Guijarro**, M. A. Fernández, F. Zamora, *Dalton Transactions* 2009, *Submitted*.
- “MMX as conductors from single crystals to nanostructures”.
A. Guijarro, O. Castillo, L. Welte, A. Calzolari, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, D. Olea, R. di Felice, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Angewandte Chemie International Edition* 2009, *Submitted*.

Índice

Índice.....	1
Resumen.....	5
1. Introducción y objetivos	7
1.1. Nanoquímica.....	7
1.2. Candidatos a Nanohilos.....	10
1.3. Química Supramolecular	15
1.4. Polímeros de Coordinación.....	16
1.5. Objetivos.....	23
2. Discusión de resultados.....	25
2.1. Compuestos con 6-Mercaptopurina y 6-Tioguanina	25
2.1.1. Introducción	25
2.1.2. Química del compuesto 4	28
2.1.3. Adsorción en superficie y medidas de conducción	34
2.1.4. Cálculos teóricos.....	41
2.1.5. Cobre con 6-tioguanina.....	42
2.2. Sistemas monodimensionales de Ni, Pt y Pd	45
2.2.1. Introducción	45
2.2.2. Complejos dimetálicos de Ni, Pt y Pd	49
2.2.3. Conducción en fase cristal.....	55
2.2.4. Cálculos teóricos en los sistemas monodimensionales de Platino	59
2.2.5. Adsorción en superficie del compuesto 14	61
2.3. Polímeros MMX y polímeros de Au.....	70
2.3.1. Introducción	70
2.3.2. Síntesis y fases de polímeros MMX.....	73
2.3.3. Conducción en fase cristal.....	79
2.3.4. Adsorción en superficie y medidas de conducción nanométricas del compuesto 20	82
2.3.5. Cálculos teóricos para el compuesto 20	86
2.3.6. Polímeros de oro.....	88
3. Conclusiones y perspectivas de futuro	91

3.1.	Conclusiones	91
3.2.	Perspectivas de futuro	92
4.	Sección Experimental	94
4.1.	Materiales	94
4.2.	Síntesis	94
4.2.1.	[Cd ₂ (6-MP) ₄ (NO ₃) ₂](NO ₃) ₂ (1).....	94
4.2.2.	[Cd ₂ (6-MP) ₄ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O (2)	95
4.2.3.	[Cd(6-MP ²⁻) ₂] _n [Ca(H ₂ O) ₆] _n (3)	95
4.2.4.	[Cd(6-MP ⁻) ₂ ·2H ₂ O] _n (4)	96
4.2.5.	Cu ₄ (6-TGH ⁺) ₄ Cl ₈ ·2H ₂ O (5)	97
4.2.6.	Síntesis de Ni ₂ (RCSS) ₄ (R= (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (6), CH ₃ (CH ₂) ₃ (7), CH ₃ (CH ₂) ₄ (8) y C ₆ H ₁₁ (9))	97
4.2.7.	Síntesis de Pd ₂ (RCSS) ₄ (R= (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (10), CH ₃ (CH ₂) ₃ (11), CH ₃ (CH ₂) ₄ (12) y C ₆ H ₁₁ (13))	98
4.2.8.	Síntesis de Pt ₂ (CH ₃ CSS) ₄ (14).....	100
4.2.9.	Síntesis de Pt ₂ (RCSS) ₄ (R= (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (15), CH ₃ (CH ₂) ₃ (16), CH ₃ (CH ₂) ₄ (17) y C ₆ H ₁₁ (18))	101
4.2.10.	<i>trans</i> -Pt(CH ₃ CSSS) ₂ (19)	102
4.2.11.	[Pt ₂ {CH ₃ (CH ₂) ₄ CSS} ₄ I] _n (20).....	102
4.2.12.	Síntesis de Pt ₂ (RCSS) ₄ I ₂ (R= (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (21), CH ₃ (CH ₂) ₃ (22), CH ₃ (CH ₂) ₄ (23) y C ₆ H ₁₁ (24))	103
4.2.13.	Síntesis de Pt ₂ (RCSS) ₄ Br ₂ (R= (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (25), CH ₃ (CH ₂) ₃ (26), CH ₃ (CH ₂) ₄ (27) y C ₆ H ₁₁ (28))	104
4.2.14.	[Au{CH ₃ (CH ₂) ₄ CSS}] _n (29)	106
4.3.	Difracción de Rayos X	106
4.3.1.	Compuestos de Cd(II) (1 , 2 y 3).....	107
4.3.2.	Cu ₄ (6-TGH ⁺) ₄ Cl ₈ ·2H ₂ O (5)	115
4.3.3.	Ni ₂ (RCSS) ₄ (R=CH ₃ (CH ₂) ₃ (7) y C ₆ H ₁₁ (9))	120
4.3.4.	Pt ₂ (RCSS) ₄ (R= CH ₃ (14), (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (15), CH ₃ (CH ₂) ₃ (16), CH ₃ (CH ₂) ₄ (17) y C ₆ H ₁₁ (18))	126
4.3.5.	<i>trans</i> -Pt(CH ₃ CSSS) ₂ (19)	135
4.3.6.	[Pt ₂ {CH ₃ (CH ₂) ₄ CSS} ₄ I] _n (20).....	139
4.3.7.	Pt ₂ (RCSS) ₄ I ₂ (R= (CH ₃) ₂ CHCH ₂ (21) y C ₆ H ₁₁ (24)).....	145

4.3.8.	$\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4\text{Br}_2$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (25), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ (26), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ (27) y C_6H_{11} (28))	150
4.3.9.	$[\text{Au}\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}\}]_n$ (29)	157
4.4.	Métodos Utilizados.....	161
4.4.1.	Análisis Elemental.....	161
4.4.2.	Espectroscopía de Infrarrojo	161
4.4.3.	Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	161
4.4.4.	Espectroscopía de UV-visible	161
4.4.5.	Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)	162
4.4.6.	Estudios de Conductividad Macroscópica	164
4.4.7.	Medidas de Magnetismo.....	165
4.4.8.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	165
5.	Apéndices	168
5.1.	Abreviaturas.....	168
5.2.	Microscopía de Fuerzas Atómicas	169

Resumen

En la presente memoria se recoge el trabajo de investigación realizado para sintetizar y caracterizar morfológica y eléctricamente mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas distintos tipos de polímeros de coordinación monodimensionales. El objetivo principal ha sido obtener hilos moleculares a partir de estos polímeros depositados en superficie.

La memoria está dividida en 5 capítulos. En el primero de ellos se hace una introducción general a la Nanoquímica. En el capítulo 2 se hace una discusión de los resultados obtenidos. Este capítulo se divide en tres partes: compuestos con nucleobases, sistemas monodimensionales y polímeros MMX y de Au. En el capítulo 3 se incluyen las conclusiones y perspectivas de futuro derivadas de este trabajo. En el capítulo 4 se describe la síntesis y caracterización estructural de los compuestos obtenidos. Por último, se han agrupado en los apéndices las abreviaturas y una breve descripción del funcionamiento de la Microscopía de Fuerzas Atómicas. Toda la bibliografía esta incluida a pie de página para facilitar la lectura.

1. Introducción y objetivos

1.1. Nanoquímica

La búsqueda de materiales con potenciales aplicaciones nanotecnológicas tiene como objetivo fundamental el diseño y la síntesis de nuevas sustancias o entidades moleculares capaces de autoorganizarse persiguiendo un determinado fin o en las que cabe destacar una determinada propiedad.

Son especialmente demandadas las organizaciones moleculares capaces de conducir la electricidad a nivel molecular con una resistencia razonablemente baja. Esto abriría nuevas puertas para futuras aplicaciones en el campo de la Nanoquímica, que ha adquirido en los últimos años una notable importancia.

La Nanoquímica es una rama de la Química del Estado Sólido que trata sobre aspectos referentes a la síntesis y manipulación de materiales con tamaño nanométrico en una, dos o tres dimensiones.¹ Esta nueva rama de la química trata de estudiar, obtener y manipular de forma controlada materiales de dimensiones nanométricas. Es una ciencia marcadamente multidisciplinar ya que en ella confluyen un amplio conjunto de técnicas y diversas disciplinas científicas.

El interés suscitado por los nanomateriales se debe a sus propiedades, que en algunos casos dependen de su pequeño tamaño. Por ejemplo, al reducir su tamaño al nanómetro de espesor materiales inertes adquieren propiedades catalíticas, como en el caso del platino, y materiales aislantes o semiconductores se vuelven conductores, como ocurre con el silicio.

La habilidad de procesar objetos nanométricos en una superficie tiene un gran potencial en importantes aplicaciones, entre otras en la construcción de

¹ Ozin, G.; Arsenault, A. C. *"Nanochemistry, A Chemical Approach to Nanomaterials"* RSC Publishing, **2005**.

dispositivos electrónicos con dimensiones atómicas. La nanoelectrónica trata de miniaturizar y trasladar a nanoescala diversos componentes electrónicos.

En estos momentos los laboratorios de materiales semiconductores están desarrollando transistores conectados con hilos cada vez más pequeños para la fabricación de nuevos chips de tamaño más reducido. A finales de 2008, la empresa estadounidense Intel comenzó la producción del microprocesador Itanium® Tukwila. Se trata del primer microprocesador del mundo con 2 billones de transistores. Sus componentes se encuentran agrupados en paquetes de 65 nm. Está previsto que su rendimiento sea de más del doble de su antecesor, el modelo Itanium® 9000 series, que fue introducido en 2006, tiene 1720 millones de componentes y está formado por celdas de 90 nm.² Es fundamental para el desarrollo tecnológico encontrar nuevos nanomateriales conductores que permitan obtener microchips cada vez más pequeños y potentes.

La organización de la materia a escala nanométrica se ha conseguido hasta la fecha mediante dos aproximaciones que son las denominadas “de arriba a abajo” (o “top-down”) y “de abajo a arriba” (o “botton-up”).³

La primera tiene su base en técnicas litográficas y sus límites se encuentran en la escala de las decenas de nanómetros, permitiendo en la actualidad lograr organizaciones con resolución próxima a 15 nm. Se basa en la fabricación de los motivos estructurales sobre el propio sustrato, como es el caso de la escritura con fuente de electrones y la litografía empleando radiación ultravioleta extrema o rayos X duros. Entre los inconvenientes de estos métodos se encuentran la necesidad de grandes equipos para realizar vacío o fuentes de radiación, por lo que para fabricar a esta escala parece imprescindible desarrollar otras alternativas.

² Información extraída de la página web <http://www.intel.com>, marzo 2009.

³ (a) Gates, B. D. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1171-1196 (b) Barth, J. V. *Nature* **2005**, 437,671-679.

Por otro lado, la técnica “de abajo a arriba” se basa en la síntesis de moléculas que se ensamblan sobre la superficie deseada para alcanzar dimensiones de varios nanómetros (figura 1.1).

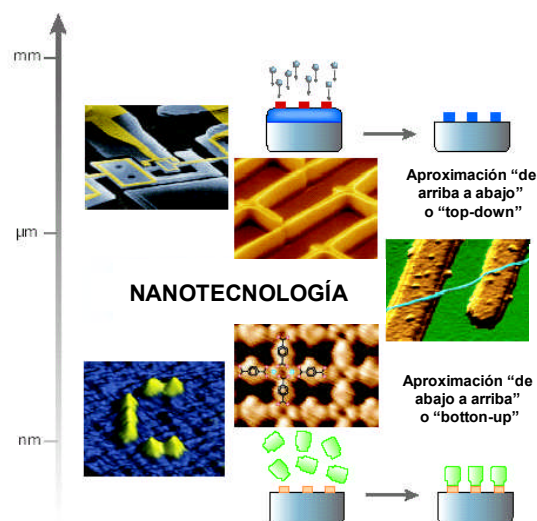


Figura 1.1. Aproximaciones para controlar la materia a escala nanométrica.^{3b}

La demanda de nuevos materiales hace que las técnicas utilizadas hasta ahora traten de ser suplantadas por metodologías de tipo molecular. Es necesaria la búsqueda de moléculas que puedan ser utilizadas como componentes de circuitos integrados y de componentes electrónicos, ya que la industria microelectrónica convencional está alcanzando el límite para la miniaturización de los componentes semiconductores. Las moléculas tienen la ventaja de ser aproximadamente 10^6 veces más pequeñas que los dispositivos actuales de silicio, ofreciendo enormes posibilidades como componentes de los dispositivos electrónicos del futuro.

La técnica “de abajo a arriba” tiene como objetivo la organización de nanoestructuras en una superficie mediante el ensamblaje de átomos y moléculas. Se puede controlar la dimensionalidad y periodicidad de las nanoestructuras formadas mediante la adecuada selección de los bloques de construcción que las componen. Es de vital importancia la síntesis de bloques de construcción con una composición y tamaño adecuados de tal modo que su

autoensamblaje de lugar a la formación de organizaciones supramoleculares con las propiedades deseadas.

En definitiva, los dispositivos nanoelectrónicos requieren del empleo de hilos moleculares. Podemos definirlos como moléculas largas y monodimensionales que sean capaces de transportar cargas eléctricas con razonablemente baja resistividad entre dos puntos de un circuito. Además, estas moléculas requieren de otras características que las hagan útiles como estabilidad adecuada, manipulación y síntesis fácil y sobre todo tienen que permitir generar nanoestructuras mediante autoensamblaje.

Los dispositivos electrónicos moleculares tienen un futuro muy prometedor. Además de una posible respuesta a las necesidades de miniaturización existentes en el campo de la nanoelectrónica, se pueden considerar un camino razonable para ensamblar una amplia variedad de nanoobjetos que permitiría obtener circuitos con nuevas arquitecturas que reducirían significativamente los costes de producción en comparación con las actuales tecnologías de semiconductores, que están alcanzando su límite físico.⁴

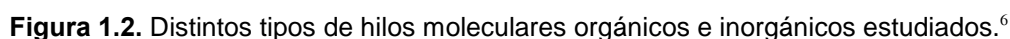
1.2. Candidatos a Nanohilos

Parece evidente que no es fácil encontrar candidatos a hilos conductores nanométricos. Se han estudiado una amplia variedad de moléculas como posibles candidatos, desde cadenas alifáticas saturadas a sistemas aromáticos o sistemas más complejos como el ADN o los nanotubos de carbono.⁵

A día de hoy, han sido estudiadas las propiedades eléctricas de otros sistemas basados en moléculas. La mayor parte de los trabajos se han centrado en moléculas orgánicas y en muy pocas ocasiones en moléculas inorgánicas

⁴ Vuillaume, D. C. *R. Physique* 9 **2008**, 78-94.

⁵ Ortiz, A.; Insuasty, B.; Illescas, B. M.; Martín, N. *An. Quím.* **2008**, 104, 4, 270-275.



Los nanohilos más estudiados actualmente son sistemas orgánicos oligoméricos que poseen como característica común una estructura deslocalizada, altamente conjugada, que permite una transferencia electrónica, como por ejemplo los sistemas basados en oligo-*p*-fenilenvinilenos⁷ o en tetratíafulvalenos.⁸ Un claro ejemplo de compuesto orgánico conductor procesado como una monocapa es el descrito recientemente por Bellec y col.,

⁸ Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5340-5341.

que prepararon superficies de silicio unidas covalentemente a cadenas alquílicas terminadas en tetratíafulvalenos.⁹

La conductividad de las moléculas orgánicas tiene el inconveniente de que es muy pobre, debido a que generalmente está dominada por un mecanismo de efecto túnel.

Una importante característica de estos sistemas es la longitud de las moléculas usadas para llevar a cabo las medidas de conductividad de las moléculas aisladas. Con la excepción del ADN y los nanotubos de carbono, la longitud típica de las moléculas orgánicas e inorgánicas normalmente se encuentra en el estrecho margen de 1 a 20 nm. Este asunto necesita ser tratado por varias razones, por ejemplo la dependencia de la corriente respecto de la longitud de la molécula ya que la longitud juega un papel muy importante en la construcción de dispositivos moleculares.

Sin embargo, se han llevado a cabo pocos experimentos para medir la conductividad de moléculas inorgánicas aisladas. Como se puede apreciar en la figura 2, los sistemas inorgánicos estudiados pueden clasificarse en: moléculas pequeñas,¹⁰ oligómeros,¹¹ y polímeros de coordinación.¹²

Algunos sistemas metal-orgánicos parecen mejorar la conductancia de las moléculas orgánicas análogas,¹³ por lo tanto una combinación adecuada de un metal con moléculas orgánicas para obtener hilos moleculares puede ser muy interesante.¹⁴

⁹ Bellec, N.; Faucheux, A.; Hauquier, F.; Lorcy, D.; Fabre, B. *Int. J. Nanotechnol.* **2008**, 5, 741-756.

¹⁰ (a) Chen, I. W. P.; Fu, M. D.; Tseng, W. H.; Yu, J. Y.; Wu, S. H.; Ku, C. J.; Chen, C. H.; Peng, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5814–5818 (b) Mahapatro, A. K.; Ying, J. W.; Ren, T.; Janes, D. B. *Nano Lett.* **2008**, 8, 2131–2136.

¹¹ Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 41–46.

¹² Olea, D.; Alexandre, S. S.; Amo-Ochoa, P.; Guijarro, A.; de Jesus, F.; Soler, J. M.; de Pablo, P. J.; Zamora, F.; Gomez-Herrero, J. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1761–1765.

¹³ Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 41–46.

¹⁴ Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1881–1890.

Como se ha señalado antes, otro posible aspirante son los nanotubos de carbono, que destacan por sus propiedades conductoras.¹⁵ Los nanotubos de carbono están formados conceptualmente por láminas de grafeno enrolladas sobre si mismas. Más que una molécula se trata de un cristal unidimensional. La geometría de un nanotubo de carbono está definida por sus índices cristalográficos. Pese a sus excelentes propiedades conductoras y mecánicas, los nanotubos de carbono presentan dificultades en sus posibles aplicaciones como hilos moleculares. La síntesis y purificación de nanotubos de carbono son aspectos que presentan todavía importantes inconvenientes para sus posteriores aplicaciones. Por otra parte, la funcionalización o modificación química de los nanotubos de carbono se encuentra en fase de desarrollo siendo este un aspecto esencial para el ensamblaje de los nanotubos con la idea de formar nanocircuitos y nanomecanismos.

El ADN ha sido ampliamente estudiado como potencial hilo molecular por sus interesantes características estructurales. El ADN es un claro ejemplo de un sistema molecular con una conocida capacidad de autoensamblaje. Se conocen modelos autoensamblados de ADN formando diversas estructuras geométricas como las que se muestran en la figura 1.3.

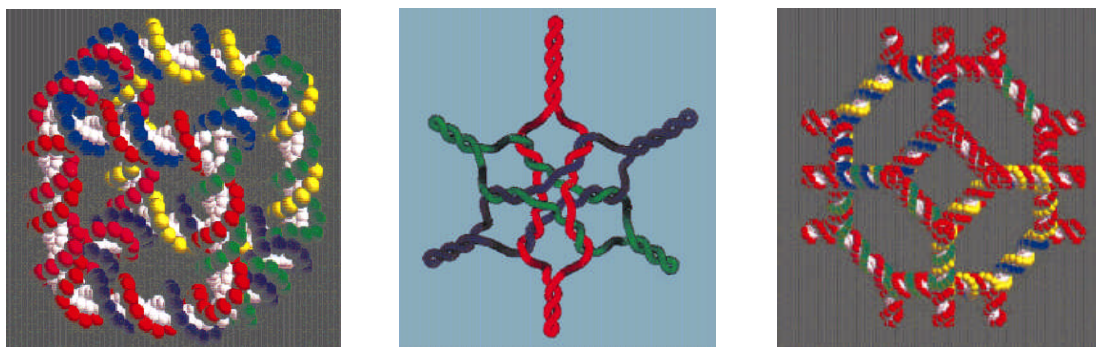


Figura 1.3. Varios modelos autoensamblados de ADN.¹⁶

Además, gracias a las enzimas, la secuencia de los pares de bases puede ser modificada con una precisión atómica.

¹⁵ Dekker, C. *Phys. Today* **1999**, 52, 22-28.

¹⁶ Seeman, N.C. *Angew. Chem.* **1998**, 37, 3220-3238.

Sin embargo, los datos de las medidas directas de conducción que han sido realizadas en el ADN muestran resultados muy diversos.¹⁷ Por ejemplo hay estudios que dicen que el B-ADN es un semiconductor¹⁸ pero otros atribuyen al λ -ADN un comportamiento superconductor.¹⁹ En una revisión de estos estudios, Richter concluye que la secuencia aleatoria del ADN es aislante, mientras que determinadas secuencias como la poli(dG)-poli(dC) pueden exhibir propiedades semiconductoras.²⁰ Sin embargo, se puede resumir que a día de hoy se acepta que el ADN se comporta como un aislante cuando presenta longitudes superiores a 30 nm.²¹

Como todavía no se ha alcanzado un consenso sobre las posibles aplicaciones nanotecnológicas del ADN, algunos grupos han intentado mejorar sus propiedades conductoras mediante distintas técnicas, como la incorporación de centros metálicos en la doble hélice.²² Estos métodos implican la sustitución de una base normal por otra análoga coordinada con el objetivo de disponer de forma contigua varios átomos metálicos. Este tipo de experimentos suponen un descubrimiento muy significativo a nivel de síntesis pero tienen el gran inconveniente de que no permiten obtener estructuras largas.

Otra forma de insertar átomos metálicos dentro de la doble hélice es la formación de M-ADN, que es una nueva forma de ADN sintetizada por primera vez por Lee y col. en 1993.²³ Este tipo de ADN se basa en la inserción de iones metálicos divalentes como Zn^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} entre los pares de bases a alto pH.

El M-ADN se puede sintetizar a partir de cualquier secuencia y presenta interesantes propiedades físicas. La primera evidencia directa de las

¹⁷ (a) Bockrath M.; Markovic N.; Shepard A.; Tinkham M.; Gurevich L.; Kouwenhoven L. P.; Wu M. S. W.; Sohn L. L. *Nano Lett.* **2002**, 2, 187–90 (b) Gil A.; de Pablo P. J.; Colchero J.; Gómez-Herrero J.; Baro A. M. *Nanotechnology* **2002**, 13, 309–313 (c) Gómez-Navarro C.; Moreno-Herrero F.; de Pablo P. J.; Colchero J.; Gómez-Herrero J.; Baro A. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 8484–8487.

¹⁸ Rakitin, A.; Aich, P.; Papadopoulos, C.; Kobzar, Y.; Vedenev, A. S.; Lee, J. S.; Xu, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3670–3673.

¹⁹ Kasumov A. Y.; Kociak M.; Gueron S.; Reulet B.; Volkov V. T.; Klinov D. V.; Bouchiat H. *Science* **2001**, 291, 280–282.

²⁰ Richter J. *Physica E* **2003**, 16, 157–173.

²¹ Nogues, C.; Cohen, S. R.; Daube, S. S.; Naaman, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4459–4466.

²² (a) Keren K.; Krueger M.; Gilad R.; Ben-Yoseph G.; Sivan U.; Braun E. *Science* **2002**, 297, 72–75 (b) Mancin F.; Chin J. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10946–10947 (c) Atwell S.; Meggers E.; Spraggon G.; Schultz P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12364–12367.

²³ Lee, J. S.; Latimer, L. J. P.; Reid, R. S. *Biochem. Cell Biol.* **1993**, 71, 162–168.

propiedades conductoras del M-ADN se tuvo en 2001, cuando Rakitin y col. midieron la conductividad de un haz de moléculas de 15 μm de largo sostenido entre dos electrodos de oro.²⁴ Estos interesantes resultados demuestran que el M-ADN es adecuado para innumerables aplicaciones nanotecnológicas pero a pesar de su potencial, su estructura y sus propiedades siguen siendo muy discutidas.²⁵ Moreno-Herrero y col. llevaron a cabo en 2003 un estudio sobre la respuesta electrostática del M-ADN que concluía que su naturaleza es aislante.²⁶ Para ayudar a poner luz en este asunto es crucial conocer la estructura del M-ADN pero todavía no se han conseguido llevar a cabo estudios de rayos X del M-ADN, ni tampoco proponer ningún modelo adecuado.²⁷

1.3. Química Supramolecular

Una de las herramientas en las técnicas denominadas de abajo a arriba (“botton-up”) se basa en la Química Supramolecular, que se encarga de estudiar la química que va más allá de las propias moléculas. El Prof. Jean Marie Lehn, artífice del concepto de la Química Supramolecular, sugiere un amplio abanico de posibilidades que van más allá de la propia molécula.²⁸ La Química Supramolecular consiste en el autoensamblaje espontáneo de moléculas orgánicas e inorgánicas que se reconocen unas a otras mediante distintos tipos de interacciones y puede dar lugar a estructuras con propiedades no existentes en los componentes individuales. Para la Química Supramolecular resulta esencial la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, que consisten en interacciones no covalentes entre moléculas discretas.

²⁴ Rakitin, A.; Aich, P.; Papadopoulos, C.; Kobzar, Y.; Vedeneev, A. S.; Lee, J. S.; Xu, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3670-3673.

²⁵ (a) Mizoguchi, K.; Tanaka, S.; Ogawa, T.; Shiobara, N.; Sakamoto, H. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 033106-1-033106-4 (b) Di Felice, R.; Calzolari, A.; Zhang, H. *Nanotechnology* **2004**, 15, 1256-1263.

²⁶ Moreno-Herrero, F.; Herrero, P.; Moreno, F.; Colchero, J.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Baró, A. M. *Nanotechnology* **2003**, 14, 128-133.

²⁷ Fuentes-Cabrera, M.; Sumpter, B. G.; Sponer, J. E.; Sponer, J.; Petit, L.; Wells, J. C. *J. Phys. Chem B* **2007**, 111, 870-879.

²⁸ Lehn J. M. *Science* **1996**, 260, 1762-1763.

Las interacciones no covalentes juegan un papel crítico en el mundo de la Biología. Mediante el uso adecuado de unos pocos bloques de construcción, las cadenas de ácidos nucleicos pueden almacenar cantidades ingentes de información que puede ser leída, copiada o almacenada. Del mismo modo, una gran variedad de moléculas pueden ser reconocidas por proteínas. La Química Supramolecular aplica estos principios mediante la manipulación de enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas, permitiendo explorar distintos modelos de interacción.

Otro aspecto de interés en la Química Supramolecular es la denominada Química Supramolecular de Coordinación en la que los bloques de construcción establecen uniones basadas en enlaces de coordinación. A lo largo de los últimos años, el uso de iones metálicos y determinados ligandos orgánicos se ha mostrado muy útil en el diseño de nuevas moléculas de determinadas formas regulares y de tamaños que alcanzan con facilidad la escala nanométrica (1 nm a 1 μ m). La formación de supramoléculas basadas en enlaces de coordinación permite la obtención de sistemas finitos e infinitos que se basan en el autoensamblaje de distintos bloques de construcción.

1.4. Polímeros de Coordinación

Dentro de las entidades supramoleculares destacan los polímeros de coordinación, que son cadenas infinitas obtenidas mediante el autoensamblaje de iones metálicos y ligandos orgánicos unidos por enlaces de coordinación.²⁹

La clave para diseñar polímeros con la arquitectura adecuada está en la selección de sus bloques de construcción (cationes o complejos metálicos y ligandos), así como en la naturaleza de las interacciones que se establecen entre ellos, lo cual determina las propiedades de los materiales resultantes.

²⁹ Kitagawa, S. N. S. *In Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. T. J. McCleverty. Vol. 7. **2004**, Amsterdam: Elsevier.

La correcta selección del ión metálico, de los ligandos empleados y de las propiedades de coordinación de ambos permite un diseño racional de los polímeros de coordinación y, por tanto, de sus propiedades físicas y químicas.

En los últimos años, la investigación en polímeros de coordinación ha crecido exponencialmente.³⁰ Estos compuestos representan una nueva y activa área de la Química de Coordinación debido a su papel especial en materiales magnéticos, ópticos, catálisis, etc.³¹

Algunas de las propiedades destacadas en estos polímeros son:

- (i) El autoensamblaje, que consiste en la unión selectiva de los iones metálicos con determinados átomos dadores de los ligandos orgánicos para formar monómeros, dímeros o polímeros.
- (ii) La autoorganización, que es un proceso de atracción y repulsión en el que la organización interna de un sistema, normalmente un sistema abierto, aumenta en complejidad sin necesidad de ser dirigido por ninguna fuerza externa.
- (iii) La reversibilidad, que es una propiedad que presenta el enlace de coordinación, que permite recuperar los polímeros de coordinación iniciales tras su rotura o escisión en un proceso provocado por aplicación de energía.

Los polímeros de coordinación son compuestos que se extienden infinitamente en una, dos o tres dimensiones mediante enlaces metal-ligando. Los ligandos pueden ser de tipo inorgánico, como por ejemplo los halogenuros, OH^- o N_3^- , o de tipo orgánico, como las pirazinas o las 4,4'-bipiridinas.

La estrategia más común que se puede aplicar en el diseño de polímeros de coordinación es generar un sistema que sea una simple extensión de un metal

³⁰ (a) Zaworotko, M. J. *Chem. Comm.* **2001**, 1, 1-9 (b) Munakata, M.; Wu, L. P.; Kuroda-Sowa, T. *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, 46, 173-303 (c) Kitagawa, H.; Onodera, N.; Sonoyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 43, 10068-10080 (d) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Vodak, D.; Sudik, A.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 8, 4900-4904.

³¹ (a) Kitagawa, S. N. S. *In Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. T. J. McCleverty. Vol. 7. **2004**, Amsterdam: Elsevier (b) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 14, 2781-2804.

de transición o un cluster metálico.³² La unión selectiva de un sustrato específico con su receptor supone un proceso de reconocimiento molecular. Si el receptor conserva grupos funcionales capaces de seguir reaccionando, puede producir nuevas transformaciones químicas, comportándose como un reactivo.

Muchos polímeros de coordinación se forman mediante procesos aleatorios pero los investigadores buscan cada vez más un diseño racional aprovechando las características de los centros metálicos y de los ligandos. Es decir, se ha llegado al estadio en el que es posible seleccionar los fragmentos y autoensamblarlos para conseguir una topología específica.

Mediante el autoensamblaje de ligandos orgánicos polifuncionales rígidos con cationes de geometría predeterminada se puede predecir la estructura final de la red. Debido a las diferentes conectividades y geometrías de los distintos centros metálicos, la elección de éste dicta la arquitectura resultante.

Escogiendo un complejo con dos ligandos bidentados lineales colocados a 180° será fácil conseguir un autoensamblaje monodimensional, con tres ligandos con estructura plano-trigonal será posible conseguir un ensamblaje bidimensional y con cuatro ligandos dirigidos hacia los vértices de un tetraedro se podrá obtener una estructura tridimensional (figura 1.4).

El uso de ligandos tri, tetra o polidentados permiten la obtención de arquitecturas más complicadas. Esto requiere de ligandos con varios átomos dadores.

La influencia sobre la estructura final de diferentes aniones/cationes es muy importante y ha sido estudiada extensamente. Por ejemplo, la reacción entre la etilendiaminatetrapropionitrilo y AgNO_3 , $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ o AgClO_4 conduce a la

³² Power, K. N.; Hennigar, T. L.; Zaworotko, M. J. *New J. Chem.* **1998**, 22, 177-182.

formación de una cadena monodimensional, una red bidimensional o una estructura tipo caja respectivamente.³³

En este estudio se le dará más importancia a los polímeros de coordinación monodimensionales, debido a nuestro interés en la obtención de hilos moleculares.

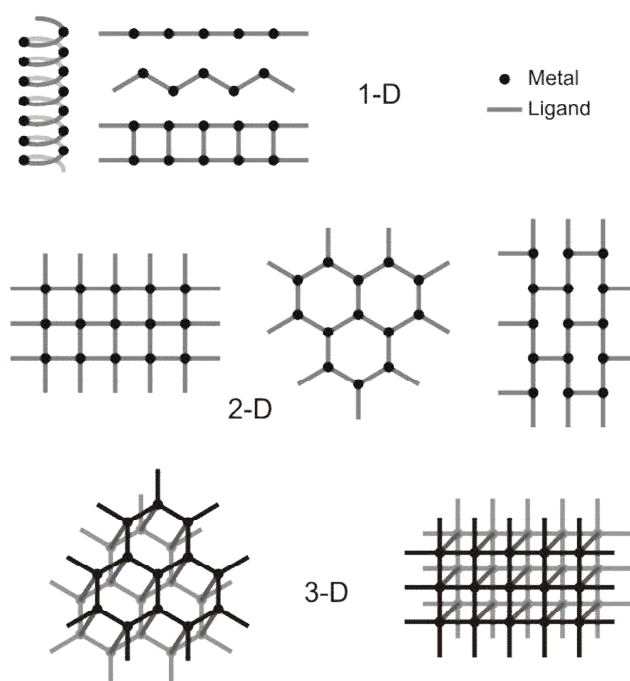


Figura 1.4. Diversas arquitecturas derivadas de supramoléculas de coordinación.³⁴

En algunas ocasiones hay complejos que pueden actuar como ligandos. Esto ocurre cuando el ión metálico está unido a grupos con capacidad dadora para unirse a otro centro metálico. Es lo que se conoce como síntesis dirigida.

La síntesis por bloques consiste en el autoensamblaje de complejos que presentan posiciones libres o lábiles mediante ligandos especiales. En este caso el complejo de partida actúa como un ion metálico.

³³ Min, K. S.; Suh, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6834-6840.

³⁴ Sanz Miguel, P.J.; Amo-Ochoa, P.; Castillo, O.; Houlton, A.; Zamora F. *Metal Complexes - DNA interactions* (E. Sletten, N. Hadjiladis, Eds.), Blackwell Publishing, Oxford, UK., **2009**.

Si el ligando que une los bloques es también un complejo de coordinación, tendremos el caso general de síntesis por bloques a través de la estrategia “complejos como ligandos/ complejos como metales”.³⁵

No existen muchos ejemplos de polímeros de coordinación conductores,³⁶ si bien recientemente el estudio de las propiedades eléctricas de estos compuestos ha despertado un nuevo interés.³⁷

Se han estudiado propiedades eléctricas de ciertos sistemas que implican compuestos de coordinación en los que existe interacción metal-metal. Por ejemplo, los CPK, que son sistemas formados por el apilamiento de complejos plano cuadrados de platino. En estos compuestos, de naturaleza aniónica, los centros metálicos están coordinados a iones cianuro.³⁸ Por otra parte se encuentran los polímeros MX, que pueden ser homo y heterometálicos. Han resultado de especial interés desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas los de Pt(II)Pt(IV).³⁹ Una variación a estos sistemas son los polímeros MMX que consisten en cadenas monodimensionales formadas por unidades dimetálicas con puentes halógeno.⁴⁰ En particular, los MMX de platino con ligandos ditioacetato presentan propiedades eléctricas únicas a temperatura ambiente.

Para que una molécula pueda ser considerada como candidata a hilo molecular es necesario realizar la caracterización de las propiedades eléctricas de esa molécula como entidad individual.⁴¹ Un método adecuado para realizar ese estudio consiste en aislar el sistema en una superficie y realizar su caracterización morfológica y eléctrica mediante Microscopía de Fuerzas

³⁵ Ribas, J. "Coordination Chemistry" Ed. Wiley-VCH **2008**.

³⁶ (a) Kitagawa, S. N. S. *In Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. T. J. McCleverty. Vol. 7. **2004**, Amsterdam: Elsevier (b) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 14, 2781-2804.

³⁷ Mateo-Martí, E.; Welte, L.; Amo-Ochoa, P.; Sanz Miguel, P. J.; Gómez-Herrero, J.; Martín-Gago, J. A.; Zamora, F. *Chem. Comm.* **2008**, 945-947.

³⁸ Williams, M. Adv. *Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 26, 235-268.

³⁹ Tanino, H.; Kobayashi, K. *J. Phys. Soc. Jap.* **1983**, 52, 1446-1456.

⁴⁰ (a) Kitagawa, H.; Onodera, N.; Ahn, J. S.; Mitani, T. *Synthetic Metals* **1997**, 86, 1931-1932 (b) Mitsumi, M.; Umebayashi, S.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Kitagawa, H.; Mitani, T. *Chemistry Letters* **2002**, 258-259.

⁴¹ Ulgut, B.; Abruña, H. D. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2721-2736.

Atómicas (AFM) en geometría horizontal.⁴² Por lo tanto, en nuestro caso se hace necesario buscar métodos que permitan organizar en superficie polímeros de coordinación para posteriormente realizar su caracterización morfológica y eléctrica. Debido a que en este trabajo se han realizado múltiples medidas con un microscopio de fuerzas atómicas, en el apéndice se dan detalles de esta técnica.

La aplicación de los polímeros de coordinación en muchos casos está restringida por su limitada procesabilidad como consecuencia de su baja solubilidad, rápida degradación en disolución y, en algunos casos, por su descomposición.⁴³ Estas características hacen muy difícil procesar estos materiales como películas, fibras u otras formas adecuadas en la búsqueda de aplicaciones tecnológicas lo cual implica que las estrategias experimentales para aislar polímeros de coordinación no son nada obvias.

Se conocen muy pocos sistemas inorgánicos depositados en superficie. Lehn y col. obtuvieron hace tan sólo una década el primer compuesto de coordinación depositado en superficie.⁴⁴ Observaron mediante Microscopía de Efecto Túnel (STM) la formación espontánea de una monocapa ordenada de moléculas de $\text{Co}_4(\text{L})_4(\text{PF}_6)_8$ a partir de una disolución. Este trabajo abrió una nueva línea de investigación que han seguido varios científicos.

Posteriormente se han desarrollado nuevos métodos de deposición, como es el caso del polímero bidimensional de coordinación procesado en superficie por Stepanow y col.⁴⁵. Consiguieron sublimar Fe^0 y distintos tipos de ácidos carboxílicos formando una red caracterizada mediante STM (figura 1.5).

Antes del inicio de esta investigación solamente se habían descrito dos ejemplos de polímeros de coordinación procesados como nanofibras mediante

⁴² Mas-Ballesté, R.; Castillo, O.; Sanz Miguel, P. J.; Olea, D.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** in press.

⁴³ Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 14, 2781-2804.

⁴⁴ Semenov, A.; Spatz, J. P.; Moller, M.; Lehn, J. M.; Sell, B.; Schubert, D.; Weidl, C. H.; Schubert, U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2547-2550.

⁴⁵ Stepanov, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X.; Cai, C.; Barth, J. V.; Kern, K. *Nature Mat.* **2004**, 3, 4, 229-233.

“electrospinning”, que son obtenidas por agregación de varias moléculas poliméricas y caracterizadas mediante SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), sin llegar a aislar cadenas individuales.⁴⁶ Hasta la realización de este trabajo no se había logrado la deposición y caracterización de cadenas aisladas de polímeros de coordinación monodimensionales en superficie. Sin embargo, en la misma fecha en que se empezaron a publicar los resultados de esta tesis, Novokmet y col. consiguieron también aislar y caracterizar mediante STM moléculas aisladas de un polímero lineal de coordinación de Zn(II) en superficie.⁴⁷

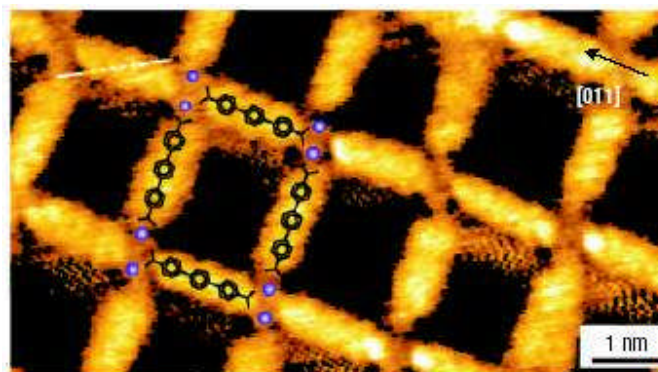


Figura 1.5. Imagen de STM de la red bidimensional depositada en superficie por Stepanov y col.

Cada vez se llevan a cabo aproximaciones a la nanoescala más sofisticadas. Surin y col. consiguieron depositar sobre grafito sistemas monodimensionales de Pd(II) estudiados mediante STM, que permitían la obtención de arquitecturas mono o bidimensionales selectivamente (figura 1.6).⁴⁸

Previsiblemente, el número de publicaciones de este tipo irá en aumento ya que numerosos investigadores han focalizado su atención en las aplicaciones nanoelectrónicas de esta variedad de compuestos.

⁴⁶ (a) Lu, J. Y.; Norman, C.; Abboud, K. A.; Ison, A. *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, 4, 9, 459-461 (b) Lu, J. Y.; Runnels, K. A.; Norman, C. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 18, 4516-4517.

⁴⁷ Novokmet, S.; Alam, M. S.; Dremov, V.; Heinemann, F. W.; Mueller, P.; Alsfasser, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5, 803-806.

⁴⁸ Surin, M.; Samori, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 245-249.

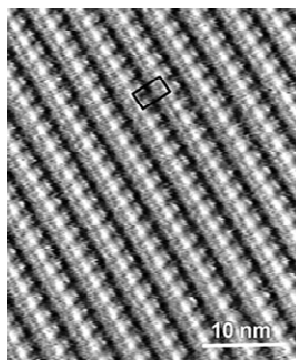


Figura 1.6. Empaquetamiento paralelo de cadenas monodimensionales de Pd(II) depositada sobre grafito por Surin y col.

1.5. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de hilos moleculares basados en polímeros de coordinación. Para ello surge la necesidad de sintetizar nuevos compuestos, estudiar los factores que determinan el ordenamiento de estas especies en estado sólido, así como encontrar métodos sistemáticos de deposición de polímeros de coordinación en superficie.

Una vez depositados de forma organizada se procederá a la caracterización morfológica y eléctrica de las moléculas poliméricas aisladas. Para ello se hará uso de experimentos que utilizan como base la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).

Teniendo en cuenta lo expuesto, en este trabajo se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Seleccionar sistemas monodimensionales que resulten candidatos adecuados.
2. Sintetizar y caracterizar los bloques de construcción apropiados para la construcción de los sistemas poliméricos.

- 3.** Preparar, caracterizar y estudiar diversas condiciones de síntesis que conduzcan a la obtención de los polímeros de coordinación.
- 4.** Desarrollar métodos sistemáticos de adsorción de los polímeros en superficie adecuados para la caracterización de cadenas individuales.
- 5.** Caracterizar morfológica y eléctricamente los sistemas monodimensionales aislados en superficie, para lo que se hará uso de AFM.

2. Discusión de resultados

2.1. Compuestos con 6-Mercaptopurina y 6-Tioguanina

2.1.1. Introducción

Para poder llevar a cabo una primera aproximación que permitiese familiarizarse con las técnicas que se escogieron para la obtención de hilos moleculares, se seleccionó un sistema inorgánico monodimensional ya descrito. Debido al gran número de polímeros existentes en la bibliografía, se realizó una búsqueda basada en ciertos criterios.

Para intentar solucionar los problemas de baja estabilidad, estructura poco clara así como las controvertidas propiedades eléctricas del M-ADN se decidió estudiar un polímero de coordinación monodimensional con unas características similares. Se eligió un polímero (compuesto **4**) sintetizado previamente por Dubler,⁴⁹ ya que presenta cierto parecido estructural con el M-ADN por:

- (i) Una distancia metal-metal que podría facilitar posibles interacciones intermetálicas.
- (ii) La posición de las bases nitrogenadas tiopurínicas entre las que se produce apilamiento (figura 2.1). El apilamiento es definido como el solapamiento parcial o aproximación muy cercana de bases paralelas o casi paralelas.

Este estudio se basa en la obtención de moléculas aisladas de dicho polímero (o cadenas individuales) en superficie para su posterior caracterización morfológica y eléctrica mediante AFM, así como de la síntesis de los precursores de este polímero (compuestos **1** y **2**) y del polianión (compuesto **3**) derivado del polímero (compuesto **4**).

⁴⁹ Dubler E.; Gyr E. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 8, 1466-1473.

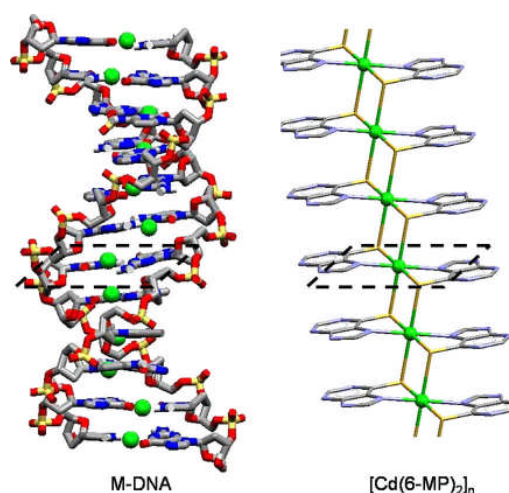


Figura 2.1. En esta figura se pueden observar las similitudes estructurales entre el M-ADN y el compuesto **4**.⁵⁰

Para la obtención de los compuestos de este capítulo se emplearon como ligandos las tiopurinas 6-mercaptopurina (figura 2.2a) y 6-tioguanina (figura 2.2b). No existen en la naturaleza ya que son derivados de síntesis. La 6-mercaptopurina es una nucleobase púrica sintética que se puede considerar como el análogo azufrado de la hipoxantina, cuya estructura está directamente relacionada con la de la guanina, ya que sólo difiere de ésta en un átomo de S en la posición 6 y en que no tiene grupo amino en la posición 2. La 6-tioguanina se obtiene mediante la sustitución del oxígeno de la posición 6 de la guanina por un azufre. Ambas se emplean para el tratamiento de la leucemia en humanos.



Figura 2.2. (a) Estructura de la 6-mercaptopurina y (b) de la 6-tioguanina.

⁵⁰ Zamora, F.; Amo-Ochoa, P.; Sanz Miguel, P. J.; Castillo, O. *Inorg. Chem. Acta* **2009**, 362, 691-706.

En contraste con las 6-oxopurinas, donde la quelación de un metal a través de las posiciones O(6)/N(7) se produce en muy pocos complejos, con las purinas doblemente deprotonadas y/o con coligandos dominantes estéricamente, las 6-tiopurinas se coordinan muy fácilmente formando un anillo de cinco miembros mediante las posiciones S(6) y N(7).⁵¹ También presentan diferentes modos de coordinación dependiendo del metal involucrado, así como del estado de protonación del ligando (figura 2.3). Dependiendo del metal con el que se trabaje, el uso de nucleobases azufradas puede ser muy ventajoso para formar polímeros lineales con iones metálicos. A pesar de la versatilidad de sus modos de coordinación sólo han sido descritas unas pocas estructuras de rayos-X, la mayoría de ellos complejos monoméricos, aunque también los hay diméricos.⁵²

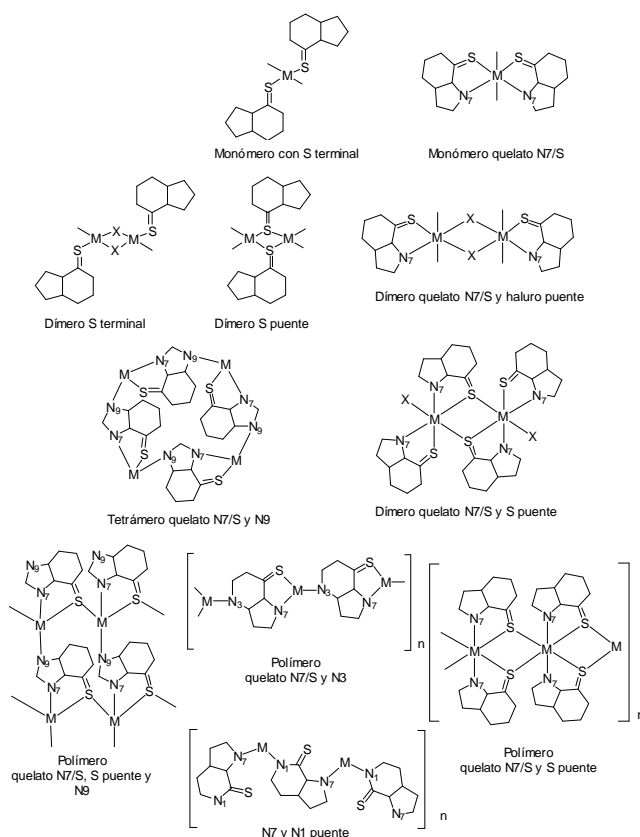


Figura 2.3. Modos de coordinación de la 6-MP.⁵³

⁵¹ Heitner H. I.; Lippard S. J. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 4, 815-822.

⁵² Dubler, E. *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel, A, Sigel, S., Eds.; Marcel Dekker: New York, **1996**, 32, 301-338.

⁵³ Castillo, O.; Luque, A.; García-Terán, J. P.; Amo-Ochoa, P. *Inorganic Supramolecular Assemblies (vol 9)*, Ed. Wiley-Blackwell, **2009**.

Una de las ventajas de usar nucleobases como ligandos radica en que poseen átomos dadores y aceptores de hidrógeno que permitirían posibles interacciones con otras moléculas, como el ADN.⁵⁴

2.1.2. Química del compuesto 4

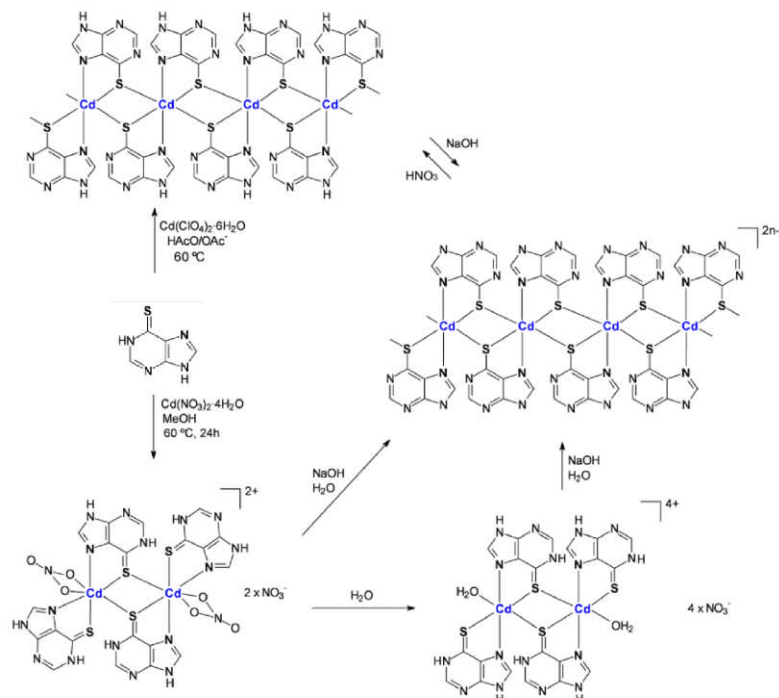
La elevada insolubilidad del compuesto **4** es un obstáculo para el desarrollo de métodos adecuados de deposición en superficie, por lo que es indispensable una profundización en el conocimiento de su química.

El esquema 2.1 proporciona una representación de las rutas desarrolladas para la síntesis del polímero seleccionado, así como de los tres nuevos compuestos de Cd(II) con la 6-MP que se sintetizaron para ahondar en nuevas rutas de síntesis que inspirasen los métodos de deposición deseados. Estos tres nuevos compuestos son los compuestos **1** y **2**, y el polianión (compuesto **3**), derivado del polímero.

El compuesto **1** consiste en un complejo dímero de Cd(II) en el que hay presentes dos tipos de ligandos 6-MP: (i) uno actuando como ligando quelato terminal enlazado al Cd(II) a través del N(7) y el S(6); y (ii) otro actuando como ligando puente coordinado al catión metálico a través del S(6) y formando un quelato con el N(7). Los cationes Cd(II) tienen un índice de coordinación 7 y muestran una geometría irregular que puede ser descrita como un plano ecuatorial formado por dos ligandos quelantes 6-MP con dos posiciones ocupadas por dos oxígenos de un nitrato por encima y una posición ocupada por un átomo de azufre de una 6-MP del otro metal por debajo. El átomo de azufre del ligando puente presenta dos distancias de enlace Cd-S diferentes: 2.740 (1) Å con el átomo de Cd con el que forma el quelato y 2.998 (1) Å con el otro. Los ligandos 6-MP terminal y puente son casi colineales (ángulo diedro 6.69(5)°) pero los nitratos coordinados están significativamente desviados del plano definido por los dos metales y los átomos de azufre de los ligandos

⁵⁴ (a) Shipman, M. A.; Price, C.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Houlton, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2360-2362
(b) Fusch, E. C.; Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7204-7209.

punto. Los ligandos 6-MP terminal y puente presentan los N(7) en disposición *cis*.



Esquema 2.1. Rutas de síntesis de los diferentes complejos.

La estructura tridimensional del cristal se obtiene mediante interacciones electrostáticas entre las unidades dimetálicas catiónicas y los contraiones nitrato, además de una extensa red de enlaces de hidrógeno que se dan entre los ligandos de moléculas adyacentes (figura 2.4).

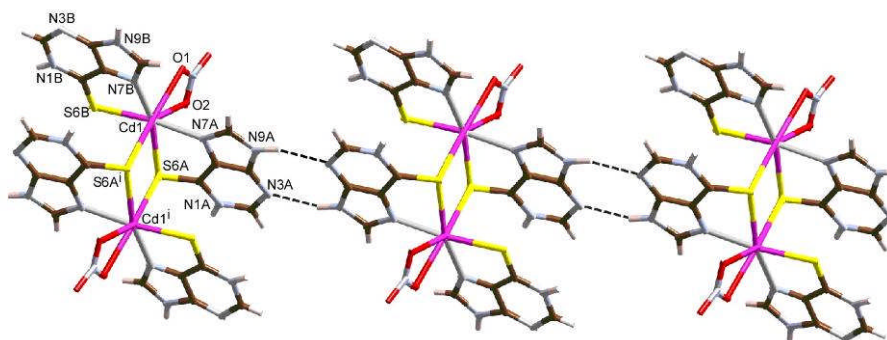


Figura 2.4. Estructura del compuesto 1. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno.

Cuando el compuesto **1** se agita en agua (pH 7), se produce una hidrólisis parcial por sustitución de los nitratos coordinados por moléculas de agua, formándose un nuevo complejo dímero. La estructura cristalina del compuesto **2** está muy relacionada con la del compuesto **1**. En ambos casos el complejo consiste en un dímero de Cd(II) donde los centros metálicos están unidos por dos ligandos 6-MP puente. La esfera de coordinación de cada metal se completa con un ligando 6-MP quelante y una molécula de agua en un entorno octaédrico para cada centro metálico. La diferencia existente entre ambos compuestos es la disposición relativa de los ligandos puente y terminal, *cis* para el compuesto **1** y *trans* para el compuesto **2**. Esta diferente disposición implica una interesante cuestión sobre el proceso de transformación desde el compuesto **1** al **2**, ya que indica que no se trata de una simple sustitución de un nitrato por un molécula de agua, sino que además el ligando terminal cambia de orientación durante el proceso. Estas moléculas están rodeadas de moléculas de agua de cristalización y contraiones nitrato, que son los responsables de la cohesividad del cristal ya que forman un entramado de enlaces de hidrógeno (figura 2.5a). También se producen enlaces de hidrógeno entre los ligandos y los nitratos (figura 2.5b). Una interesante característica de este compuesto es la presencia de “clusters” de hidrógeno que consisten en hexágonos formados por cuatro moléculas de agua y dos iones nitrato (figura 2.5c).

La deprotonación de las posiciones N(1) y N(9) de los ligandos 6-MP en el compuesto **2** permite el autoensamblaje de las subunidades dimetálicas generadas para dar el polianión **3**. Esto se consigue mediante la adición de NaOH a una suspensión cualquiera de los compuestos **1** ó **2** hasta que se alcanza un pH superior a 12. En el compuesto **3**, el nuevo polímero de coordinación monodimensional formado es un polianión que neutraliza su carga en estado sólido con el polication $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{2n+}$. La estructura del compuesto **3** consiste en cadenas aniónicas paralelas de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]_n^{2n-}$ y cadenas catiónicas de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{2n+}$ unidas por interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno. El complejo aniónico monodimensional está formado por la repetición de las unidades de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]$, uniéndose las unas a las otras

mediante enlaces Cd-S. El modo de coordinación de los ligandos 6-MP doblemente deprotonados es similar a los descritos para los compuestos **1** y **2**.

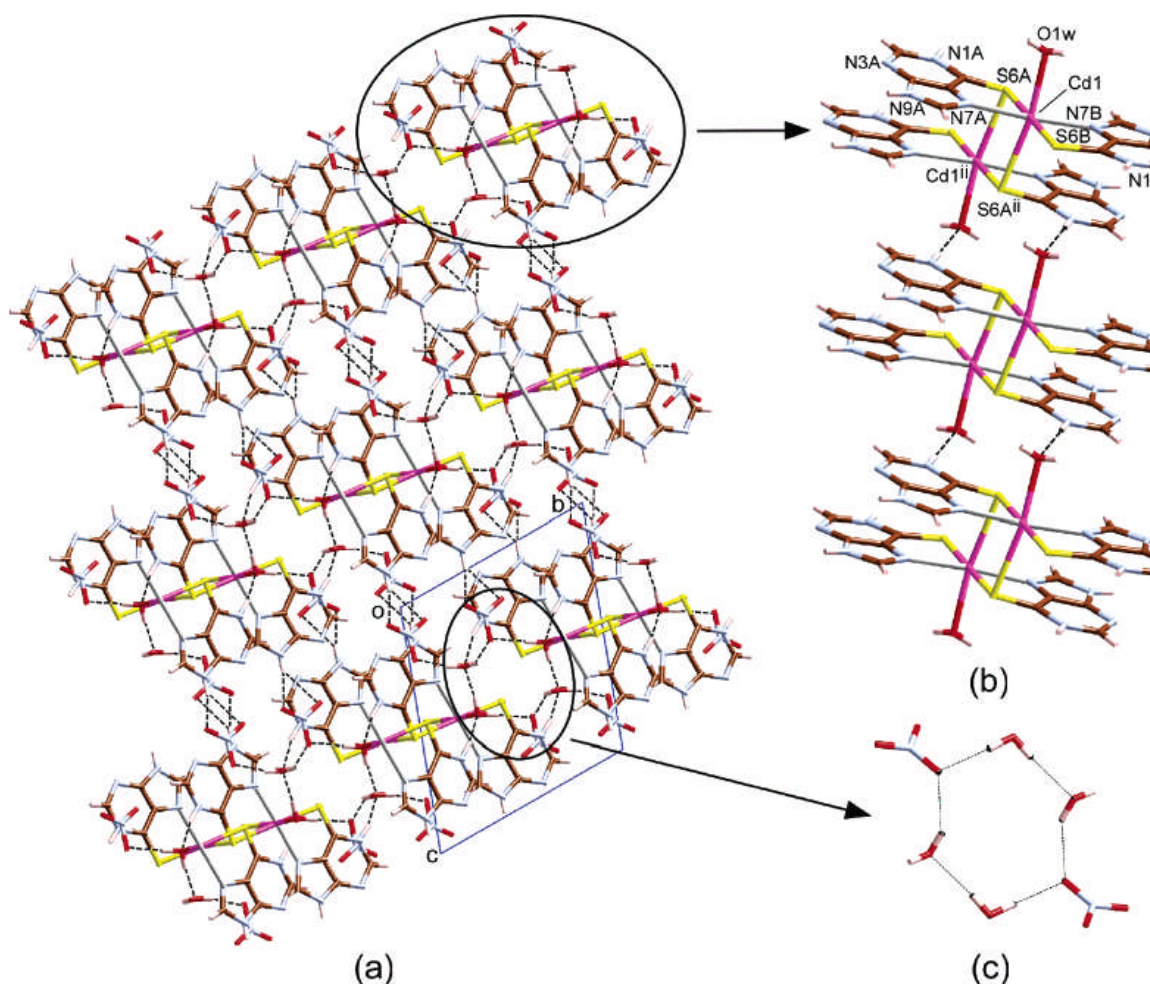


Figura 2.5. (a) Estructura del compuesto **2**. (b) Cadena monodimensional formada por los dímeros a lo largo de la dirección [100]. (c) “Clusters” de hidrógeno formados por cuatro moléculas de agua y dos iones nitrato. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno.

El átomo metálico se encuentra desplazado del plano de la 6-MP 0.011(2) Å. La distancia entre los centros metálicos es de 4.139(1) Å. Se produce apilamiento entre los ligandos enfrentados pero no es un apilamiento perfectamente paralelo ya que las bases forman un ángulo diedro de 5.11(6)°. Tal y como se aprecia en la figura 2.6, prevalece la disposición *trans* en las unidades de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]$, lo cual es relevante ya que sólo la disposición *trans* permite que se generen cadenas lineales.

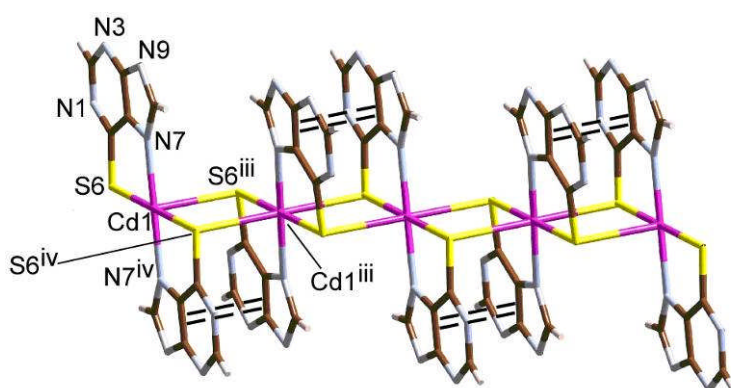


Figura 2.6. Estructura del compuesto **3**. Las líneas discontinuas dobles representan las interacciones π - π .

La disposición *cis* provocaría cadenas en zig-zag (figura 2.7a) o helicoidales (figura 2.7c) que son más difíciles de ensamblar.

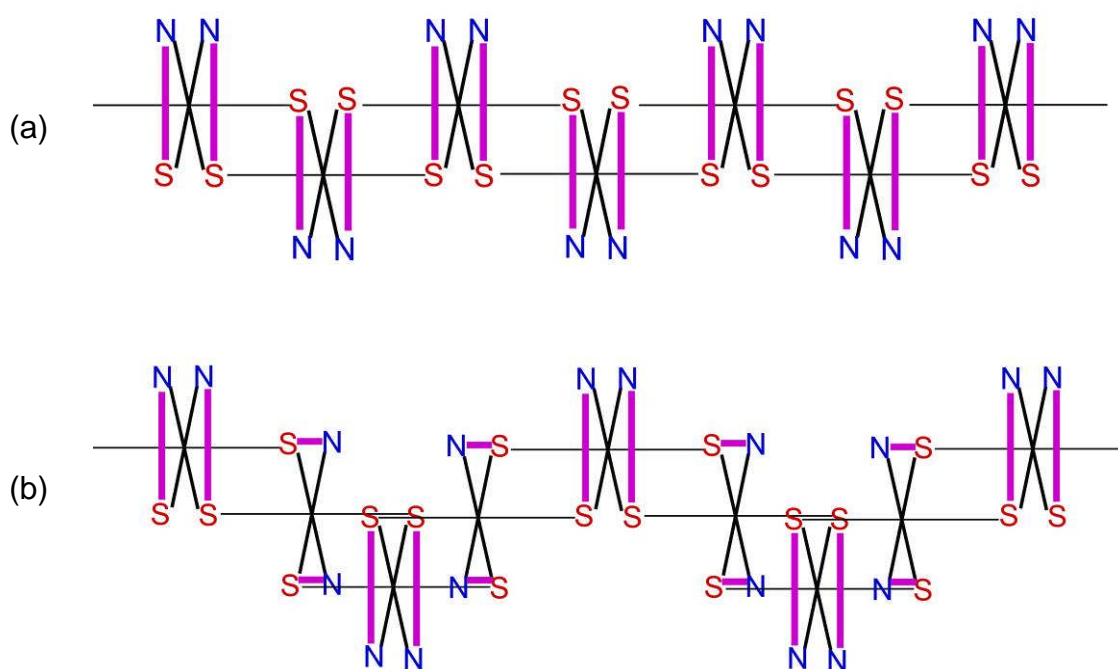


Figura 2.7. (a) Cadenas en zig-zag y (b) cadenas helicoidales.

La principal diferencia entre ambas disposiciones es que entre ligandos 6-MP adyacentes se pueden establecer interacciones π - π , lo cual es más favorable en el compuesto **4**, ya que la disposición de la cadena permite que todos los ligandos establezcan este tipo de interacciones (figura 2.8). En el compuesto **3**,

estas interacciones están impedidas por las repulsiones electrostáticas entre los ligandos 6-MP doblemente deprotonados, lo que conduce a la cadena a disponerse de forma que se minimicen. En este caso, la cadena sólo permite la presencia de interacciones π - π con uno de cada dos ligandos adyacentes. Esto provoca que la distancia Cd-Cd sea mayor en el compuesto **3** (4.139(1) Å) que en el compuesto **4** (3.918(3) Å).

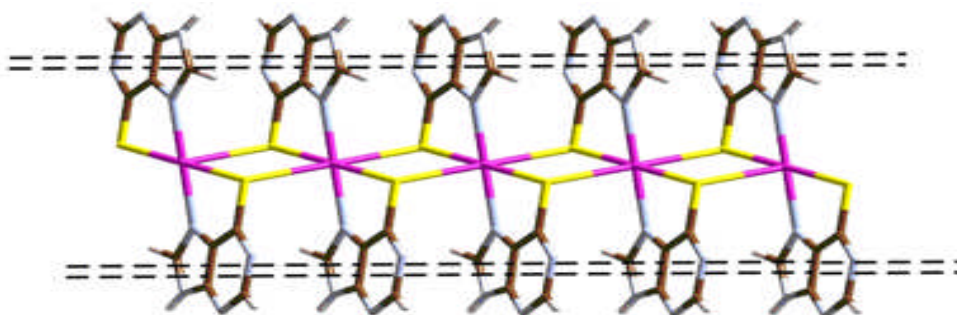


Figura 2.8. Estructura del compuesto **4**. Las líneas discontinuas dobles representan las interacciones π - π .

La disposición de la cadena policationica del acuocomplejo, que proporciona neutralidad eléctrica a la estructura completa del $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]_n^{2n-}$, se basa en antiprismas cuadrados distorsionados que comparten vértices opuestos (figura 2.10c). Las cadenas de acuocomplejos de cationes del *bloque s* son poco frecuentes. Hasta donde sabemos, sólo se han publicado ejemplos de acuocomplejos monodimensionales con sodio catiónico⁵⁵ y el único ejemplo de acuocomplejo polinuclear publicado de calcio es un dímero formado por dos antiprismas cuadrados compartiendo un vértice.⁵⁶ La estructura tridimensional completa se consigue mediante el ensamblaje de las cadenas aniónicas y cationicas tal y como se puede observar en la figura 2.9.

⁵⁵ (a) Sagatys D. S.; Dahlgren C.; Smith G.; Bott R. C.; White J. M. *Dalton Trans.* **2000**, 19, 3404-3410 (b) Biesemeier F.; Harms K.; Muller U. Z. *Krist. N. Cryst. Struct.* **2004**, 219, 1, 39-40 (c) Kennedy A. R.; Kirkhouse J. B. A.; McCarney K. M.; Puissegr O.; Smith W. E.; Staunton E.; Teat S. J.; Cherryman J. C.; James R. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 18, 4606-4615 (d) Huang W.; Xie X. K.; Cui K.; Gou S. H.; Li Y. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4, 875-884 (e) Nathan L. C.; Mai T. D. *J. Chem. Cryst.* **2000**, 30, 8, 509-518 (f) Ma C. B.; Chen C. N.; Chen F.; Zhang X. F.; Zhu H. P.; Liu Q. T.; Liao D. Z.; Li L. C. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2003**, 76, 2, 301-308 (g) Kashiwagi T.; Sano C.; Kawakita T.; Nagashima N. *Acta Cryst. Sec. C* **1995**, C-51, 6, 1053-1056.

⁵⁶ Freisinger, E.; Schimanski, A.; Lippert, B. *J. Biological Inorg. Chem.* **2001**, 6, 4, 378-389.

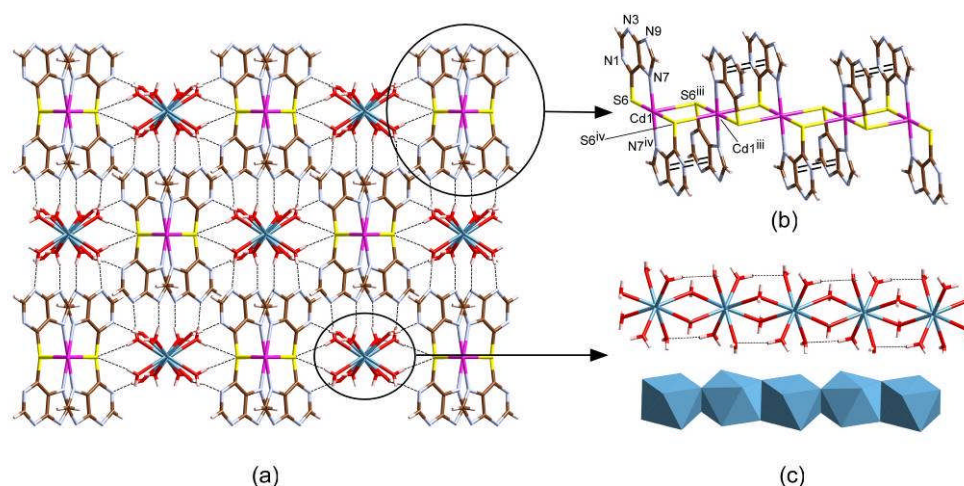


Figura 2.9. (a) Empaquetamiento cristalino del compuesto **3** a lo largo de la dirección [001], (b) cadenas aniónicas monodimensionales de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]_n^{2n-}$ y (c) cadenas catiónicas monodimensionales de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{2n+}$. Las líneas discontinuas simples y dobles representan los enlaces de hidrógeno y las interacciones π - π respectivamente.

2.1.3. Adsorción en superficie y medidas de conducción

El interés suscitado por los polímeros de coordinación como hilos moleculares depende del desarrollo de procedimientos de deposición en superficie que permitan estudiar estas moléculas como sistemas individuales. Con los conocimientos adquiridos sobre el compuesto **4** se desarrollaron tres métodos:

(i) *Método 1.* Deposición en superficie de moléculas aisladas partiendo de sólidos insolubles.

Este método depende de la capacidad para romper las interacciones intermoleculares existentes entre las cadenas mediante sonicación o tratamiento térmico. Los ultrasonidos pueden romper los enlaces no covalentes, como fuerzas de van der Waals o enlaces de hidrógeno, que se establecen entre las moléculas de un polímero de coordinación en estado sólido. Los enlaces de coordinación también pueden romperse mediante sonicación, pero reversiblemente, lo que permite la reorganización de cadenas poliméricas de distintas longitudes en superficie. Hay que destacar que esta reversibilidad es inherente a los polímeros de coordinación y no es extrapolable a los polímeros orgánicos. Como las interacciones entre las cadenas son más débiles que los enlaces de coordinación, mediante las condiciones adecuadas

en el proceso de sonicación (potencia, tiempo y temperatura) es posible destruir las interacciones entre las cadenas y al mismo tiempo preservar los enlaces de coordinación.

En el caso de los compuestos hidratados se pueden eliminar las moléculas de agua mediante un tratamiento térmico. La salida de estas moléculas de agua también permite debilitar las interacciones intercatenarias facilitando la separación de éstas.

El compuesto **4** presenta moléculas de agua de hidratación entre las cadenas. Para saber a que temperatura podrían ser eliminadas sin alterar la estructura del compuesto, se hizo una termogravimetría (figura 2.10). Como se puede apreciar en el gráfico, las moléculas de agua se pierden entre 50° y 150° C. Sin embargo, el polímero se descompone a partir de los 350° C. Por eso, primero se calientan cristales del compuesto **4** (ver *método 1*, sección experimental) a 200° C durante 4 horas. Este paso es necesario puesto que permite eliminar los enlaces de hidrógeno intercatenarios y dejar las cadenas poliméricas unidas sólo por fuerzas de van der Waals. Estas fuerzas restantes se neutralizan sonicando en etanol.

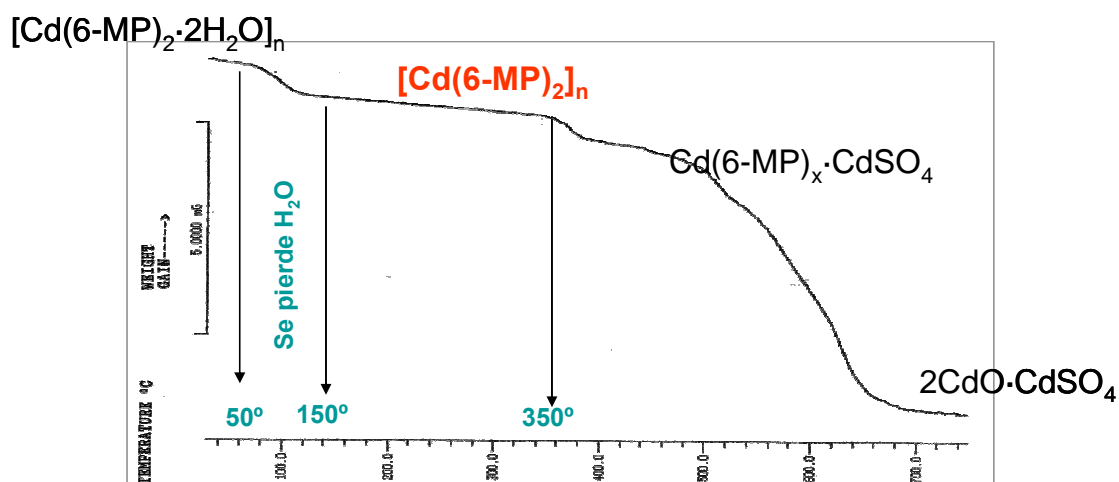


Figura 2.10. Termogravimetría del compuesto **4**.

Cuando la suspensión resultante se centrifuga a 80000 rpm durante 10 min., se obtienen imágenes como la figura 2.11a, en la que se muestra el proceso de separación de las fibras. La altura de las ramificaciones observadas en AFM oscila entre 0.5 y 15 nm. Si la suspensión se centrifuga durante 20 min. a 80000 rpm se obtienen imágenes como la figura 2.11b, en la que se observan fibras individuales. La altura de estas fibras es de 0.5 nm, que está de acuerdo con el diámetro observado por difracción de rayos X (figura 2.11c) para este polímero.⁵⁷

⁵⁷ Dubler E.; Gyr E. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 8, 1466-1473.

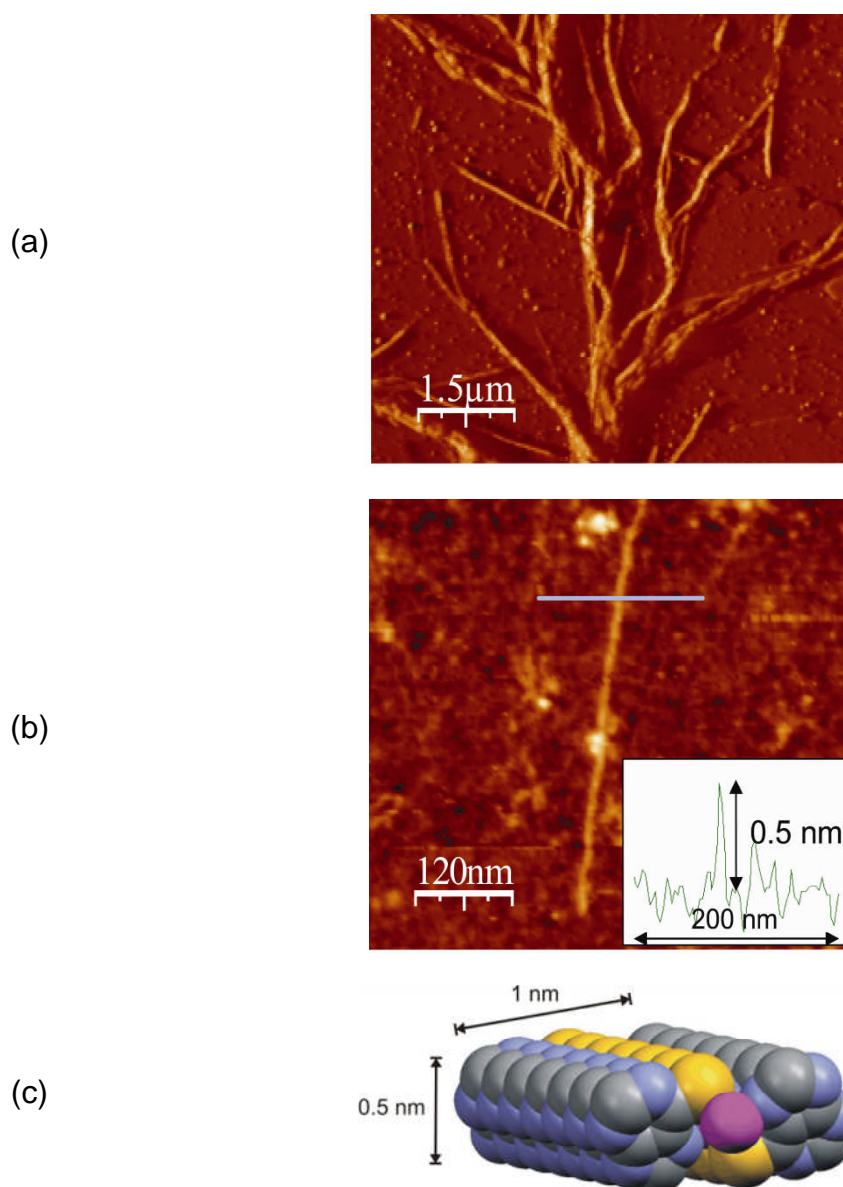


Figura 2.11. (a) Fibras ramificadas y (b) fibras aisladas del compuesto **4**. (c) Estructura cristalina del compuesto **4**.

(ii) *Método 2.* Modificación química de polímeros.

Este método, al igual que el anterior, permite suprimir las interacciones entre cadenas y es factible siempre y cuando no se varíen la arquitectura y propiedades del polímero después del proceso. Empleando las propiedades ácido-base de estos compuestos se pueden obtener cadenas aisladas. El tratamiento de un polímero insoluble con NaOH permite una deprotonación de

los ligandos que conduce a la obtención de un polianión. La carga negativa que adquieren las cadenas genera fuerzas repulsivas intermoleculares que dan lugar a la disgregación de las moléculas.

La figura 2.12a muestra un nanocrystal obtenido al tratar cristales del compuesto **4** con NaOH (ver *método 2*, sección experimental). Esta situación se puede considerar como un estado intermedio del proceso de deprotonación y disgregación de los cristales del compuesto **4**. Se pueden observar estructuras fibrosas que parten de un tronco central. Esta estructura es el resultado de la deprotonación parcial de los cristales del compuesto **4** por el NaOH. La figura 2.12b muestra una molécula lineal de aproximadamente 0.5 nm de altura (valor que concuerda con los datos obtenidos por rayos X). Esta molécula se trata probablemente de un polianión aislado obtenido por la completa deprotonación del compuesto **4**.

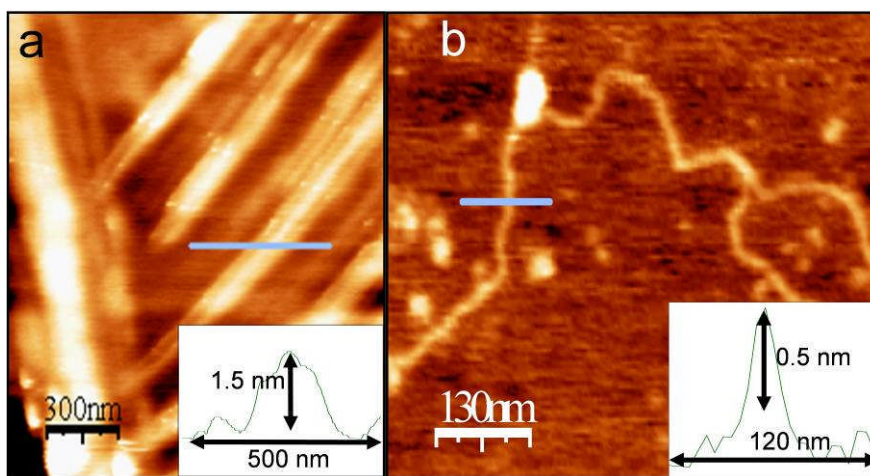


Figura 2.12. (a) Nanocrystal obtenido al tratar cristales del compuesto **4** con NaOH y (b) molécula lineal obtenida por la deprotonación completa del compuesto **4**.

(iii) *Método 3.* Reacción de los bloques de construcción en superficie para generar *in situ* el correspondiente polímero de coordinación.

Esta técnica se puede llevar a cabo mediante la autoorganización en superficie de los correspondientes reactivos mezclando disoluciones diluidas o mediante sublimación en una cámara de ultra alto vacío.⁵⁸

Este método requiere disoluciones de los reactivos muy diluidas (10^{-9} M) para generar superficies lo más limpias posible (ver *método 3*, sección experimental). La reacción llevada a cabo en disolución permite la obtención del compuesto **4**. La figura 2.13a muestra una telaraña formada por polímeros aislados y fibras del compuesto **4**. La altura va desde 0.5 a 5 nm (figura 2.13b).

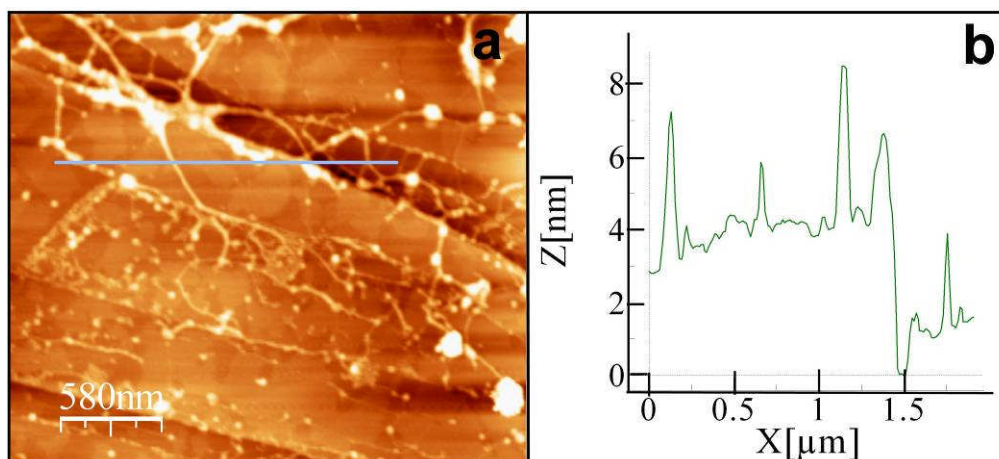


Figura 2.13. (a) Polímeros aislados y fibras del compuesto **4** y (b) alturas obtenidas.

Una vez que se han conseguido aislar fibras del compuesto **4**, se han estudiado las propiedades de transporte eléctrico. Se trabajó sobre una muestra que presenta una distribución aleatoria de fibras aisladas en una superficie de mica en la que se evapora un electrodo macroscópico de oro usando una máscara apropiada.⁵⁹ Las topografías muestran cadenas poliméricas que están parcialmente cubiertas por el electrodo. Se aplicó una diferencia de potencial de 4 V con la punta del AFM sobre algunas de estas fibras. En estas fibras no se observó ningún cambio aparente, lo cual sugiere que estas cadenas son aislantes. En la figura 2.14a se observa el electrodo de

⁵⁸ Stepanow S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann H.; Delvigne E.; Lin N.; Deng X. B.; Cai C. Z.; Barth J. V.; Kern K. *Nature Materials* **2004**, 3, 4, 229-233.

⁵⁹ De Pablo, P. J.; Martínez, M. T.; Colchero, J.; Gómez-Herrero J.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Muñoz, E.; Baró, A. M. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 573.

oro sobre una fibra. En la figura 2.14b se está aplicando una diferencia de potencial con la punta. Mientras que el electrodo daba señales de una clara interacción electrostática, la cadena polimérica no mostró ningún cambio. Este resultado sugiere que las cadenas son aislantes.⁶⁰

Finalmente se hizo una medida directa de la corriente en las moléculas. Si la punta se pone en contacto con el electrodo de oro haciéndose pasar un voltaje de 100 mV, se detecta una corriente superior a 100 μ A. Por el contrario, si se hace incidir la punta con una cadena conectada al electrodo de oro, no se detecta ninguna corriente superior a los límites de detección (~ 10 pA).

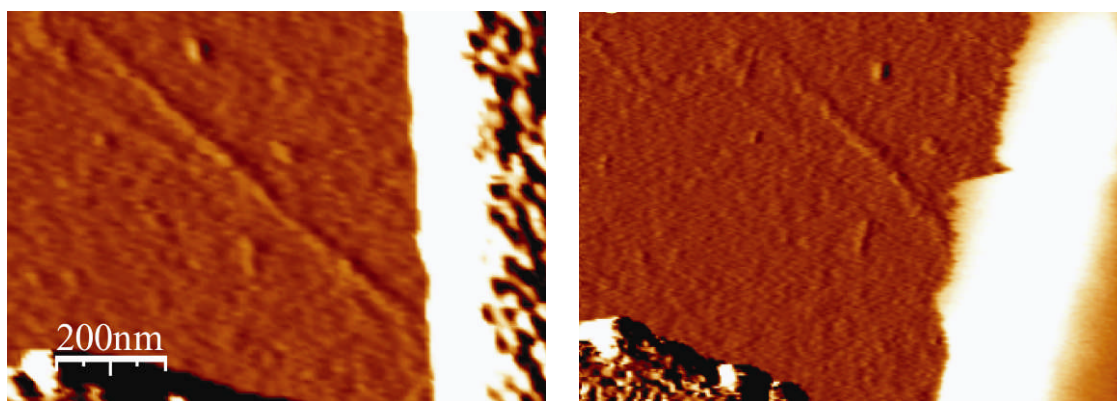


Figura 2.14. (a) Fibra aislada del compuesto **4** con electrodo de oro superpuesto y (b) fibra del compuesto **4** sobre la que se hace pasar una diferencia de potencial.

Este trabajo supone el primer ejemplo de separación y caracterización de fibras individuales de un polímero de coordinación en superficie y abre un camino para futuras aplicaciones nanotecnológicas para este tipo de compuestos. Desafortunadamente, los resultados obtenidos muestran que este polímero es un aislante. Pese a estos resultados, la metodología desarrollada para obtener cadenas aisladas puede ser utilizada en otros polímeros monodimensionales.

⁶⁰ de Pablo, P. J.; Gómez-Navarro, C.; Gil, A.; Colchero, J.; Martínez, M. T.; Benito, A. M.; Maser W. K.; Gómez-Herrero, J.; Baró, A. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2979.

2.1.4. Cálculos teóricos

Un análisis teórico usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) puede ser de gran utilidad para comprender y diseñar polímeros de coordinación con las características deseadas. Las estructuras atómicas y electrónicas así como las propiedades eléctricas y magnéticas pueden ser anticipadas mediante cálculos DFT.

Con la idea de obtener polímeros de coordinación con estructura semejante a la del compuesto **4** pero con mejores propiedades eléctricas, nuestro grupo de investigación llevó a cabo cálculos *ab initio* utilizando como base la estructura del compuesto **4**, $[M(6\text{-MP})_2]_n$, pero sustituyendo el Cd(II) por diversos metales de transición, como Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II), con la idea de comprender mejor la estructura y sus propiedades físicas.⁶¹ En este estudio se llega a la conclusión de que sería posible la formación de polímeros de 6-MP con todos estos metales, excepto con el Mn(II). Además se predice que los polímeros con Fe(II), Ni(II) y Co(II) serían semiconductores ferromagnéticos mientras que el Cu(II) formaría un polímero con una fase metálica paramagnética. En la tabla 2.1 se muestran las energías teóricas que separan la banda de valencia de la banda de conducción para los polímeros de 6-MP con distintos metales de transición.

Tabla 2.1. Energías para distintos polímeros de 6-MP con metales de transición según los cálculos DFT publicados por Alexandre y col.

Metal	GAP (eV)
Cu	0
Fe	0.37
Ru	0.83
Co	0.78
Ni	0.66

⁶¹Alexandre S.; Soler J. M.; Sanz Miguel P. J.; Nunes R. W.; Yndurain F.; Gómez-Herrero J.; Zamora F. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 19, 193107/1-193107/3.

Como se puede apreciar, los resultados más prometedores se obtendrían con los polímeros de Cu(II) y Fe(II). Esto significa que la sustitución del Cd(II) por otros metales de transición podría dar lugar a un polímeros de coordinación semiconductores o conductores metálicos.

2.1.5. Cobre con 6-tioguanina

En vista de los interesantes resultados obtenidos mediante cálculos DFT para un polímero de cobre similar al compuesto **4**, se intentó sintetizar un polímero de coordinación de cobre con 6-MP y 6-TG. Después de varios intentos se consiguieron obtener sólidos que por su insolubilidad no podían ser cristalizados. En la bibliografía se encontró un ejemplo de síntesis en el que se conseguía cristalizar un compuesto dimetálico de cobre y 6-MP en disolución acuosa a bajo pH, ya que la protonación de los ligandos aumenta la solubilidad de los compuestos obtenidos permitiendo la cristalización de estos.⁶² Siguiendo este procedimiento se obtuvieron cristales de un oligómero con cuatro centros metálicos de fórmula $\text{Cu}_4(6\text{-TGH}^+)_4\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (compuesto **5**). Hasta ahora no se había reportado ninguna estructura cristalina de un complejo de cobre con la 6-tioguanina. El estado de oxidación de los átomos de cobre es +1, lo cual no deja de ser sorprendente ya que se parte de una sal de Cu(II). Esto quiere decir que durante la reacción se produce una reducción del metal.

El compuesto **5** cristaliza en el sistema triclinico con grupo espacial de simetría P-1 y consiste en un oligómero con cuatro centros metálicos. Cada celdilla unidad contiene una molécula de $\text{Cu}_4(6\text{-TG}^+)_4\text{Cl}_8$ y dos de agua de hidratación. Una imagen del compuesto **5** se muestra en la figura 2.15. Se pueden observar cuatro átomos de cobre, con una clara disposición tetraédrica, a los que se unen, en diversos modos, 8 ligandos cloruro y 4 ligandos tioguanina protonados, en sus habituales posiciones N1 y N9, además de N7. Su estructura neutra se divide en dos partes diferenciadas, una parte central y una parte terminal simétricamente dispuesta a ambos lados.

⁶² Caira M. R.; Nassimbeni L. G. *Acta Cryst.* **1975**, B-31, 1339-1343.

En la parte central, dos átomos de cobre (ambos Cu2), situados a una distancia de 3.617 Å están doblemente puenteados por el azufre (S6b) de dos 6-tioguaninas diferentes (aunque simétricamente equivalentes), formando un cuadrado distorsionado, con dos ángulos opuestos de 93.71(7)° (Cu2-S6b-Cu2) y otros dos de 86.29(7)° (S6b-Cu2-S6b). Ambas bases, en disposición cabeza-cola con respecto a este cuadrado, forman un ángulo diedro de aproximadamente 74.4° con el mismo. La distancia de enlace entre Cu2 y S6b es de 2.2495(19) Å. La esfera de coordinación tetraédrica de este Cu2 se completa con dos ligandos cloruro, uno terminal, con una distancia Cu2-Cl4 de 2.2575(18) Å, y un segundo cloruro puente, Cu2-Cl3, a una distancia de 2.420(2) Å, considerablemente superior a la anterior, que evidencia un orden de enlace menor en el ligando cloruro puente Cl3 con respecto al terminal Cl4. En la parte terminal, unida a la central a través del cloruro puente Cl3, presenta un átomo de cobre (Cu1) coordinando a ligandos cloruro terminales (Cl1 y Cl2), además del Cl3, y una tioguanina por su posición S6a. La geometría de Cu1 es también claramente tetraédrica con la siguientes distancias alrededor del átomo de cobre: Cu1-S6a, 2.2457(19) Å; Cu1-Cl1 2.434(2)Å; Cu1-Cl2 2.321(2)Å; Cu1-Cl3 2.4229(19)Å. La distancia Cu-S es prácticamente idéntica en ambos metales, y de nuevo la distancia a los cloruro puente mayor que a los terminales Cl1 y Cl2.

Las tioguaninas se disponen en planos cuasiparalelos. En cuanto a las interacciones por enlaces de hidrógeno, cada tioguanina presenta un doble enlace de hidrógeno con una tioguanina no equivalente a través de sus posiciones N2 y N3. Así, las distancias son: N2a(H)···N3b, 2.977 Å y N3a···N2b, 3.037 Å. Estas interacciones se repiten en las cuatro tioguaninas del oligómero, formando así bandas a lo largo de la dirección 101. Además, las tioguaninas están envueltas en enlaces de hidrógeno intramoleculares, como es el caso de: N1a(H)···Cl1, 3.115 Å; N7a(H)···Cl4 3.047 Å; N1b(H)···Cl3 3.139 Å; y N7b(H)···Cl2 3.133 Å. Las otras posibles posiciones susceptibles para enlaces de hidrógeno están bloqueadas por las aguas de cristalización: N2a(H)···O2w, 2.887 Å; N9a(H)···O1w, 2.680 Å; N2b(H)···O1w, 2.989 Å; N9b(H)···O1w, 2.743 Å. Las aguas de cristalización, además dirigen sus protones hacia los cloruros:

O1w(H1w)···Cl1, 3.161 Å; O1w(H2w)···Cl2, 3.197 Å; O2w(H3w)···Cl1, 3.149 Å; O2w(H4w)···Cl2, 3.337 Å.

En resumen es un oligómero con una cadena central que se puede expresar como una cadena de cuatro átomos de cobre intercalados, Cu–Cl–Cu–SS–Cu–Cl–Cu, y rodeada de tioguaninas y ligandos cloruro.

Todos los intentos que se llevaron a cabo para intentar generar polímeros a partir de este oligómero no tuvieron éxito.

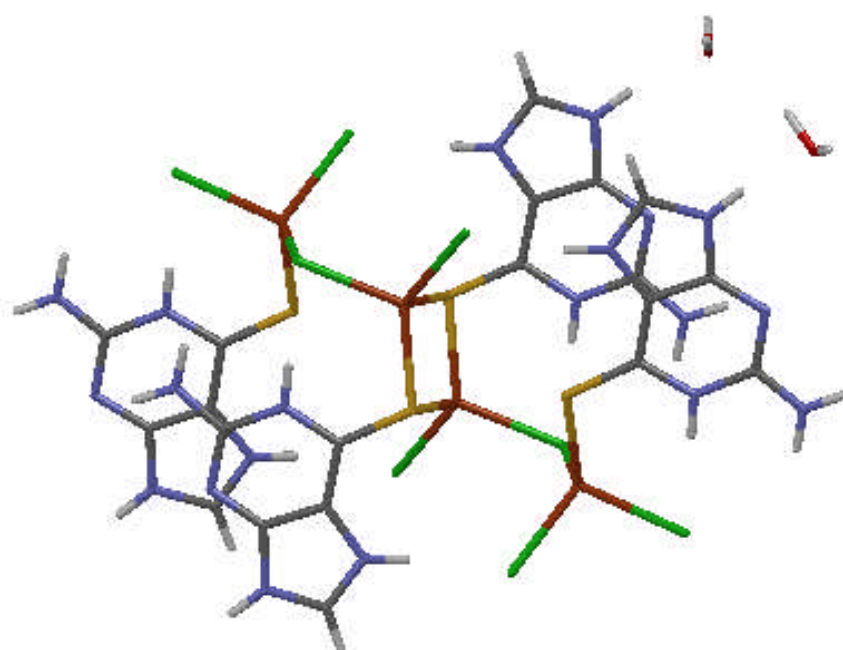


Figura 2.15. Estructura del compuesto 5.

2.2. Sistemas monodimensionales de Ni, Pd y Pt

2.2.1. Introducción

Los materiales monodimensionales son especialmente atractivos por sus inusuales propiedades físicas.⁶³ Lo que se conoce bajo el nombre de *metal monodimensional* puede definirse como un material que presenta propiedades metálicas en una sola dirección. Las propiedades físicas y químicas de éstos compuestos son de especial interés debido a sus posibles aplicaciones, ya que existe la posibilidad de que los materiales monodimensionales puedan ser usados para fabricar dispositivos electrónicos.⁶⁴

Los sistemas inorgánicos columnares formados por cadenas monodimensionales de complejos de coordinación con cationes metálicos alineados han generado una gran expectación.⁶⁵ Sus propiedades anisotrópicas son el resultado de las interacciones de átomos metálicos a lo largo de una cadena. Recientes investigaciones en este campo han llamado la atención debido a sus potenciales aplicaciones nanotecnológicas.⁶⁶

Se ha enfatizado en aquellos que presentan una distancia metal-metal corta debido a sus posibles aplicaciones como materiales con propiedades magnéticas y eléctricas.⁶⁷ Estas propiedades son debidas a la deslocalización electrónica en la banda formada por el solapamiento de los orbitales dz^2 y están afectadas por las distancias metal-metal. La investigación en la preparación y caracterización de materiales anisotrópicos de baja dimensionalidad podría abrir las puertas hacia una nueva era de la nanociencia y la nanotecnología.

⁶³ Chen, C. T.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293-322.

⁶⁴ Williams, M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 26, 235-268.

⁶⁵ (a) Miller, J. S. *Extended Linear Chain Compounds*; Plenum Press: New York, **1982** (b) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 20, 1-151.

⁶⁶ Ozin, G. A.; Arsenault, A. C. *Nanochemistry: A chemical approach to nanomaterials*; RSC Publishing: Cambridge, **2005**.

⁶⁷ Bera, J. K.; Dunbar, K. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4453-4457.

Los sistemas inorgánicos columnares pueden estar formados:

1. Por apilamiento de complejos plano cuadrados. Los complejos monodimensionales altamente conductores de metales de transición están generalmente formados por elementos de la tercera serie de transición dispuestos con los átomos metálicos alineados.

En este tipo de compuestos destacan los sistemas CPK (llamados así ya que están constituidos por CN^- , Pt^{2+} y K^+), que son compuestos formados por el apilamiento de complejos aniónicos plano cuadrados $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{(2-)}$ (figura 2.16).⁶⁸ Estas estructuras permiten el solapamiento de los orbitales $5d_{z^2}$, que está directamente afectado por la distancia Pt-Pt intermolecular. Las propiedades de conductividad anisotrópicas de los sistemas CPK están directamente relacionadas con las distancias metal-metal. Además se sabe que para este tipo de sistemas la distancia máxima para la que se produce solapamiento en los orbitales $5d_{z^2}$ es 3.3 \AA .⁶⁹ Uno ejemplo clásico es el $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, cuya conductividad es de $5 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Los materiales basados en CPKs representaron el primer diseño inorgánico de hilos moleculares.

Por otra parte, estas estructuras pueden alternar distintos metales, como en el caso de sales dobles de Pt(II) y Au(I), en las que complejos plano cuadrados de Pt se alternan con complejos lineares de Au, dando cadenas en las que ambos metales están alineados.⁷⁰

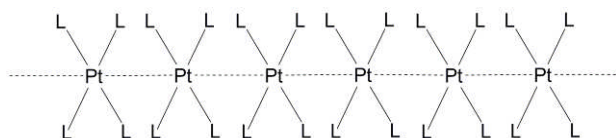


Figura 2.16. Ejemplo de un sistema CPK, donde $\text{L}=\text{CN}^-$.

⁶⁸ Williams, M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 26, 235-268.

⁶⁹ Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3, 441-451.

⁷⁰ Hayoun R.; Zhong D. K.; Rheingold A. L.; Doerrer L. H. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 16, 6120-6122.

2. Por apilamiento de complejos dimetálicos. También han sido estudiadas estructuras columnares en las que los monómeros son complejos con dos centros metálicos,⁷¹ en los que cada metal posee una configuración plano cuadrada (figura 2.17). Las unidades dimetálicas se forman a través de ligandos puente con átomos dadores, como los ditioácidos.⁷²

Este tipo de sistemas presentan dos grandes ventajas con respecto a las cadenas de monómeros. En primer lugar disminuye la repulsión electrónica debido al carácter antienlazante dz^* del solapamiento directo $M(dz^2)-M(dz^2)$. Por otro lado, aumenta el límite de la distancia de interacción entre unidades adyacentes. Esto puede contribuir a una mayor conducción eléctrica, que en compuestos de este tipo puede llegar a $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁷³

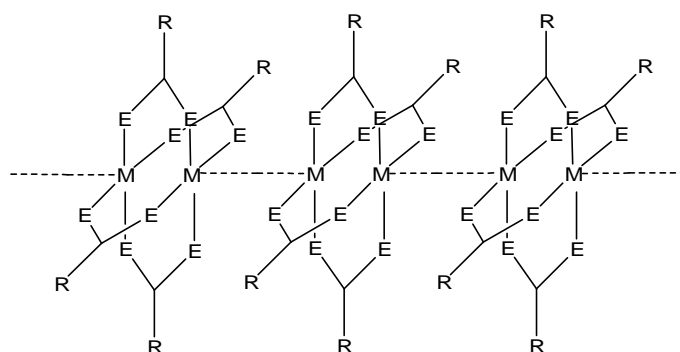


Figura 2.17. Ejemplo de complejo dimetálico apilado, donde E=átomo dador y M=metal de transición.

Otra posible estrategia para obtener interacciones M-M es la síntesis de oligómeros formados por ligandos polidentados (figura 2.18). En este caso los átomos metálicos se disponen unos detrás de otros mediante el uso de ligandos cuidadosamente diseñados que permiten obtener oligómeros con un número predeterminado de iones metálicos. Empleando esta técnica, el grupo del Prof. Cotton ha preparado una familia de compuestos trinucleares del tipo $[M_3(\mu_3\text{-dpa})_4X_2]$ (dpa = bis(2-piridil)amina; M = Cu,⁷⁴ Ni,⁷⁵ Cr,⁷⁶ Co,⁷⁷ Ru y Rh⁷⁸).

⁷¹ (a) Bellito, C.; Bonamico, M.; Dessy, G.; Fares, V.; Flamini, A. *Dalton Trans.* **1987**, 1, 35-39 (b) Bellito, C.; Dessy, G.; Fares, V.; Flamini, A. *Chem. Comm.* **1981**, 409-411.

⁷² Bellitto, C.; Flamini, A.; Piovesana, O.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3632-3636.

⁷³ Kobayashi, A.; Kojima, T.; Ikeda, R.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 322-327.

⁷⁴ Pyrka, G. J.; El-Mekki, M.; Pinkerton, A. A. *Chem. Commun.* **1991**, 84-85.

La adición de más átomos dadores a los ligandos ha permitido la obtención de compuestos análogos de mayor nuclearidad, por ejemplo M_5 ,⁷⁹ M_7 ⁸⁰ y M_9 ⁸¹ con una potencial aplicación como hilos moleculares debido a la concatenación de varios átomos metálicos. Un interesante ejemplo de un oligómero polimetálico es el complejo trinuclear $Pt(C_5H_8N_3O)_4Cu_2Cl_2$, con unas distancias Pt-Cu bastante cortas (2.519-2.531 Å).⁸²

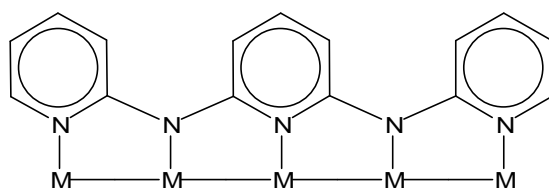


Figura 2.18. Ejemplo de un oligómero con la tripiridildiamina como ligando.

Si bien es cierto que los valores de conductividad de los sistemas columnares no son muy altos, se pueden aumentar considerablemente mediante una oxidación parcial de los centros metálicos. La valencia mixta es el origen de muchas propiedades interesantes (eléctricas, magnéticas y ópticas), así como el origen de una amplia variedad de inestabilidades, por lo que ha sido estudiada en profundidad. La valencia mixta ha sido fundamental en el desarrollo de materiales superconductores y del magnetismo molecular.⁸³ La oxidación parcial de sistemas basados en complejos plano-cuadrados permite aumentar sustancialmente la conductividad eléctrica. Este fenómeno está directamente relacionado con un acortamiento de las distancias metal-metal.

⁷⁵ Aduldecha, S.; Hathaway, B. *Dalton Trans.* **1991**, 4, 993-998.

⁷⁶ Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Murillo, C. A.; Pascual, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 42, 10223-10224.

⁷⁷ Yang, E.; Cheng, M.; Tsai, M.; Peng, S. M. *Chem. Commun.* **1994**, 20, 2377-2378.

⁷⁸ Sheu, J.; Lin, C.; Chao, I.; Wang, C.; Peng, S. *Chem. Commun.* **1996**, 315-316.

⁷⁹ Wang, C. C.; Lo, W. C.; Chou, C. C.; Lee, G. H.; Chen, J. M.; Peng, S. M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 16, 4059-4065.

⁸⁰ Lai, S.; Lin, T.; Chen, Y.; Wang, C.; Lee, G.; Yang, M.; Leung, M.; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1, 250-251.

⁸¹ Peng, S. M.; Wang, C. C.; Jang, Y. L.; Chen, Y. H.; Li, F. Y.; Mou, C. Y.; Leung, M. K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 209, 80-83.

⁸² Hegmans, A.; Zangrado, E.; Freisinger, E.; Pichierri, F.; Randaccio, L.; Mealli, C.; Gerdan, M.; Trautwein, A. X.; Lippert, B. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 10, 3010-3018.

⁸³ Day, P. *Molecules into Materials: Case Studies in Materials Chemistry-Mixed Valency, Magnetism and Superconductivity*; World Scientific Publishing: Singapore, **2007**.

En el caso de la oxidación de un sistema CPK característico como es el $K_2[Pt(CN)_4]$, las distancias Pt-Pt llegan a estar muy cerca de lo encontrado en el Pt metal (2.78 Å) y su conductividad puede pasar de $5 \cdot 10^{-7}$ a $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.⁸⁴

En el caso de los complejos dimetálicos, la oxidación puede producirse a través de la adición oxidativa de un halógeno o mediante electrocristalización⁸⁵ para dar lugar a polímeros MMX.⁸⁶

Los oligómeros formados mediante enlaces de coordinación también se pueden encontrar con valencia mixta, como la familia de los “Azules de Platino”. La primera estructura de rayos X resuelta para un compuesto de este grupo fue llevado a cabo por el grupo del Prof. S. Lippard,⁸⁷ en el que se descubrió la existencia de compuestos tetranucleares de Pt con valencia mixta basados en el ión $[Pt_4(NH_3)_8(C_5H_6NO)_4]^{5+}$, que presenta dos parejas de platinos, coordinadas a dos amidatos cada una.

Por lo tanto, los compuestos columnares además de ser de gran interés por sí mismos, pueden permitir la obtención de sistemas parcialmente oxidados con mejores propiedades conductoras.

2.2.2. Complejos dimetálicos de Ni, Pd y Pt

Desde que al principio de la década de los 70 se resolviesen las primeras estructuras de compuestos dinucleares de Ni (II) con ditiocarboxilatos,⁸⁸ se han sintetizado mas compuestos de este tipo con otros metales.⁸⁹ Estos compuestos son de especial interés ya que algunos son macroscópicamente conductores de la electricidad.⁹⁰

⁸⁴ Williams, M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 26, 235-268.

⁸⁵ Mitsumi M.; Ueda H; Furukawa K.; Ozawa Y.; Toriumi K.; Kurmoo M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 43, 14102-14104.

⁸⁶ Bellito C.; Flamni A.; Gastaldi L.; Scaramuzza L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 444-449.

⁸⁷ Barton J. K.; Rabinowitz H. N.; Szalda D. J.; Lippard S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8, 2827-2829.

⁸⁸ Furlani, C.; Piovesana, O.; Tomlinson, A. A. G. *Dalton Trans.* **1971**, 2, 212-215.

⁸⁹ Piovesana, O.; Bellito, C.; Flamini, A.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 8, 2258-2265 (b) Bellito, C.; Flamini, A.;

Piovesana, O.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 12, 3632-3636.

⁹⁰ Cotton, F. A.; Walton, R. A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd ed.; Clarendon: Oxford, **1993**.

Los sistemas monodimensionales de complejos dimetálicos de Pt han generado una mayor expectación, en comparación con los de Ni y Pd. Uno de los motivos es que el Pt presenta un orbital dz^2 mayor que el Ni y el Pd. Esto da lugar a bandas electrónicas más anchas que contribuyen a una mayor conductividad y a que la distancia de interacción entre unidades adyacentes sea mayor (3.9 Å) que en el caso de los sistemas monodimensionales de complejos mononucleares (3.3 Å).⁹¹

Los complejos $M_2(RCSS)_4$ presentan una configuración electrónica d^8-d^8 . Los orbitales dz^2 atómicos se solapan para dar orbitales moleculares $d\sigma^*$. Para que se produzca una mayor conducción eléctrica la separación entre el orbital $d\sigma^*$ (HOMO) y el $(n+1)p\sigma$ (LUMO) ha de ser lo menor posible. A pesar de que el orden de enlace M-M es formalmente cero, las distancias M-M en todos ellos es sorprendentemente corta. Por ejemplo, en el caso de los compuestos de platino, la distancia M-M se encuentra alrededor de 2.7 Å, muy próximo a lo encontrado en el platino metal (2.78 Å), lo que induce a pensar que hay una fuerte interacción entre los centros metálicos.

Para la realización de este estudio se han sintetizado varios compuestos de Ni, Pt y Pd con ditioácidos (tabla 2.2). Los ditioácidos son ligandos orgánicos con dos azufres como átomos dadores. Son muy versátiles debido a su elevada solubilidad en disolventes orgánicos y a sus excelentes propiedades coordinantes. Se obtuvieron los siguientes compuestos:

⁹¹ Kobayashi, A.; Kojima, T.; Ikeda, R.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 322-327.

Tabla 2.2. Compuestos dimetálicos sintetizados.

Ni	Pd	Pt
$\text{Ni}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS}]_4$ (6)	$\text{Pd}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS}]_4$ (10)	$\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ (14)
$\text{Ni}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS}]_4$ (7)	$\text{Pd}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS}]_4$ (11)	$\text{Pt}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS}]_4$ (15)
$\text{Ni}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}]_4$ (8)	$\text{Pd}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}]_4$ (12)	$\text{Pt}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS}]_4$ (16)
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4$ (9)	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4$ (13)	$\text{Pt}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}]_4$ (17)
		$\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4$ (18)

La caracterización eléctrica en fase cristal de los compuestos dimetálicos se realizó previo estudio de su estructura cristalina dado que esta resulta de gran importancia, ya que conocer la forma de disponerse los átomos metálicos, así como sus distancias inter e intramoleculares, permite predecir sus propiedades eléctricas. Las distancias M-M entre dímeros han de ser menores que dos veces el radio de van der Waals del metal (Ni, 3.26 Å; Pd, 3.26 Å; Pt, 3.50 Å) para que haya algún tipo de interacción entre los átomos metálicos.⁹²

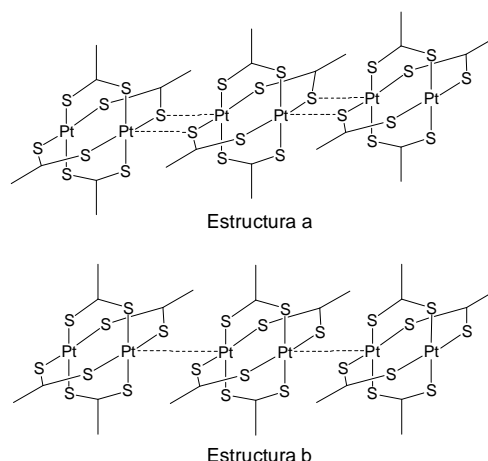
No se consiguió cristalizar ningún complejo de Pd, por lo que no se pudo determinar la estructura de ninguno de ellos.

En cambio si se consiguió resolver la estructura de dos de los cuatro compuestos de Ni obtenidos, los compuestos **7** y **9**. La estructura del compuesto **7** consiste en unidades dimetálicas dispuestas linealmente a lo largo del eje *b*. Los dos átomos de níquel están puenteados por cuatro ditiocarboxilatos que actúan como ligandos quelato formando un complejo tetrakis de diníquel. Por el contrario, en la estructura del compuesto **9** las unidades dimetálicas no se encuentran dispuestas linealmente. En el

⁹² Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, 68, 3, 441-451.

compuesto **9** las unidades dimetálicas se disponen en zig-zag con unas distancias intermoleculares de 3.872 y 3.817 Å e intramoleculares de 2.5287(6) Å, por lo que no es previsible que tenga propiedades conductoras, puesto que la disposición en zig-zag no permite un solapamiento efectivo de los orbitales dz^2 . En cambio, en el compuesto **7** los átomos de Ni se disponen en línea con una distancia intramolecular de 2.527(14) e intermolecular de 3.385 Å. Si bien la disposición de los centros metálicos es la adecuada, la distancia interdimérica es mayor que dos veces el radio de van der Waals del metal, por lo que se esperan valores de conducción muy bajos.

En el caso de los compuestos de Pt se consiguió resolver la estructura cristalina de todos ellos (compuestos **14**, **15**, **16**, **17** y **18**). En todos los casos, excepto en el compuesto **15**, presentan los átomos de Pt alineados, por lo que se espera que sean conductores. Aunque el compuesto **14** es una molécula ya descrita con anterioridad,⁹³ se ha conseguido cristalizar con un empaquetamiento diferente. Es necesario indicar que el empaquetamiento de las unidades dimetálicas encontrado en el polimorfo ya existente no es colinear, en realidad presenta una disposición en zig-zag (esquema 2.2) que permite un solapamiento de los orbitales $5dz^2$, por lo que no presenta propiedades eléctricas.



Esquema 2.2. Organizaciones supramoleculares encontradas en diferentes estructuras cristalinas del $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4$.

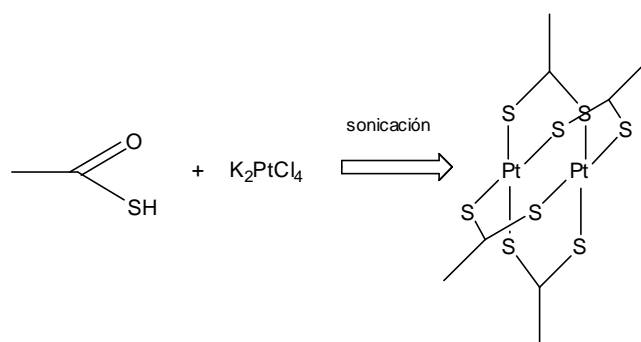
⁹³ Bellitto, C.; Flamini, A.; Piovesana, O.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3632-3636.

Este polimorfo previamente reportado del compuesto **14** muestra una cadena en zig-zag con unas distancias interdimérica Pt-Pt significativamente largas de 3.776(1) y 3.819(1) Å y con contactos interdiméricos Pt-S (3.28-3.52 Å). Una revisión cuidadosa de la síntesis que se llevo a cabo sugiere que probablemente la clave que determina el alineamiento de los complejos dimetálicos en el proceso de cristalización es el disolvente. Mientras que los cristales obtenidos en tolueno cristalizan en zig-zag,⁹⁴ los obtenidos en CH₂Cl₂ son lineares. La diferencia en la polaridad/polarizabilidad de estos disolventes parece que desempeña un importante papel en la disposición de los dímeros. Sin embargo no está aun claro la explicación a este fenómeno, así como su extrapolación a otros compuestos análogos.⁹⁵ Este caso constituye un claro ejemplo de cómo las condiciones de cristalización pueden provocar un profundo cambio en los parámetros estructurales de un compuesto, que se puede llegar a traducir en una alteración de sus propiedades físicas, ya que como se expondrá en este trabajo, el nuevo polimorfo con distancias Pt-Pt interdiméricas sí presenta propiedades conductoras.

Además de haber sido cristalizado con un empaquetamiento diferente al ya conocido, también se han conseguido desarrollar dos métodos de síntesis diferentes al descrito en la bibliografía. El primer método (ver sección experimental, *procedimiento (a)*) consiste en la sonicación en un baño de ultrasonidos del ácido tioacético (CH₃COSH) en presencia de la sal metálica (K₂PtCl₄) como se puede observar en el esquema 2.3. Este método tiene la gran ventaja de que parte de reactivos comerciales, mientras que el ácido ditionioacético requiere ser sintetizado a partir del magnesiano correspondiente. La reacción descubierta implica la sustitución del átomo de oxígeno del ligando por un átomo de S. La sonicación aislada del CH₃COSH no conduce a la formación del CH₃CSSH, lo cual demuestra que esta transformación requiere de la presencia de una sal metálica como catalizador. Este es el primer ejemplo de síntesis mediante ultrasonidos descrita para un compuesto de este tipo.

⁹⁴ Bellitto, C.; Flamini, A.; Piovesana, O.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3632-3636.

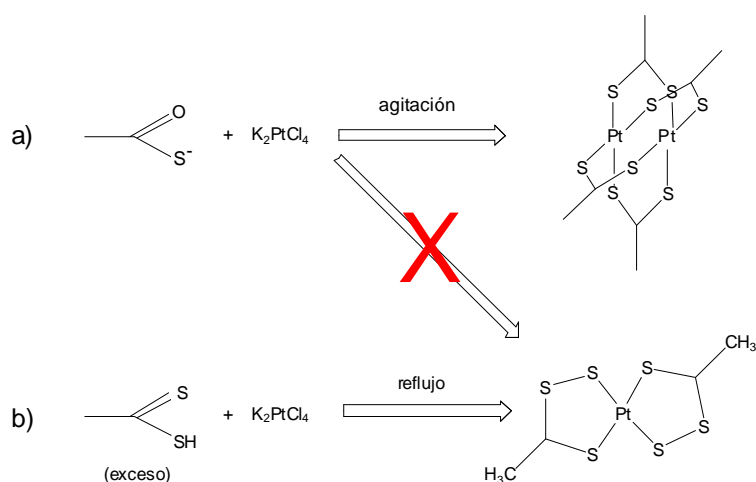
⁹⁵ (a) Bellitto, C.; Bonamico, M.; Dessy, G.; Fares, V.; Flamini, A. *Dalton Trans.* **1987**, 35-40 (b) Bellitto, C.; Dessy, G.; Fares, V.; Flamini, A. *Chem. Comm.* **1981**, 409-411.



Esquema 2.3. Primer método desarrollado para la obtención del compuesto **14**.

El segundo método (ver sección experimental, *procedimiento (b)*) se basa en deprotonar con NaOH una disolución del tioácido en etanol antes de añadir la sal metálica y ya ha sido usado con anterioridad para obtener complejos de Ni,⁹⁶ en concreto el *trans*-Ni(CH₃CSSS)₂ (esquema 2.4a). Si se emplea con una sal de Pt(II) no se obtiene el homólogo de Pt, se obtiene el compuesto **14**. El homólogo de Pt (compuesto **19**) se consiguió obtener refluendo en tolueno un exceso de ditioácido (1:6) con el K₂PtCl₄ (esquema 2.4b). Este proceso es posible debido a la labilidad del átomo de S. El compuesto **19** es el primer caso descrito de un complejo con el ligando bispertio coordinado al Pt(II). El compuesto **19** consiste en una molécula plana y centrosimétrica, que consta de un átomo central de platino y dos ligandos quelato pertioacetato con simetría *trans*. El átomo de platino presenta una geometría plano cuadrada en la que las posiciones de coordinación están ocupadas por los dos ligandos. No se detectaron trazas del isómero *cis*.

⁹⁶ Mahmoudkhani A.; Langer V. *Acta Cryst.* **2001**, E57, m92-m94.



Esquema 2.4. a) Segundo método desarrollado para la obtención del compuesto **14** y b) obtención del compuesto **19**.

Del compuesto **15** sólo se ha obtenido una estructura preliminar por culpa de varios desordenes que dificultan su resolución. Aunque la síntesis de los compuestos **16** y **17** ya había sido descrita, su estructura cristalina no había sido reportada.⁹⁷ El análisis de la estructura cristalina de los compuestos **14**, **16**, **17** y **18** revela la presencia de cadenas monodimensionales basadas en el alineamiento de las entidades diméricas con una corta distancia intra e interdimérica entre los átomos de platino. A diferencia de los casos anteriores, en el compuesto **15** los dímeros no se encuentran alineados. Las unidades dimetálicas se disponen emparejadas mediante contactos entre sus respectivos átomos de azufre ($\text{S-S} = 3.077 \text{ \AA}$). En todas las estructuras, las distancias metal-metal están en el rango de $2.7366(4)\text{-}2.7715(13) \text{ \AA}$.

2.2.3. Conducción en fase cristal

Hace pocos años fue publicado un estudio comparativo de las propiedades eléctricas de un nuevo sistema de dímeros metálicos ensamblados.⁹⁸ Estas estructuras monodimensionales están formadas por el apilamiento de unidades

⁹⁷ (a) Mitsumi, M.; Murase, T.; Kishida, H.; Yoshinari, T.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Sonoyama, T.; Kitagawa, H.; Mitani, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11179-11192 (b) Tanaka, H.; Kuroda, S.; Yamashita, T.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 24, 245102/1-245102/12.

⁹⁸ Kobayashi, A.; Kojima, T.; Ikeda, R.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 322-327.

dimetálicas $M_2(dtp)_4$ ($M = Ni, Pd$ y Pt ; $dtp =$ diotioipropionato). En este estudio se muestra claramente como las cadenas lineares de platino son las que mejor conducen la electricidad, con valores de conductividad mayores varios ordenes de magnitud que en los complejos análogos de $Pd(II)$ y $Ni(II)$, debido a un solapamiento de los orbitales dz^2 más eficaz (tabla 2.3).

Tabla 2.3. Conductividad y distancias de los compuestos $Ni_2(CH_3CH_2CSS)_4$, $Pd_2(CH_3CH_2CSS)_4$ y $Pt_2(CH_3CH_2CSS)_4$ descritas en la bibliografía.

	$Ni_2(CH_3CH_2CSS)_4$	$Pd_2(CH_3CH_2CSS)_4$	$Pt_2(CH_3CH_2CSS)_4$
Conductividad a T^a amb. ($S \cdot cm^{-1}$)	7.0×10^{-9}	8.1×10^{-8}	4.5×10^{-3}
Distancia intra/intermolecular (Å)	2.5267/3.646	2.7247/3.4387	2.764/3.428

Se decidió estudiar las propiedades eléctricas de tres de los dímeros de Pt sintetizados, en concreto de los compuestos **14**, **17**, y **18**. Se eligieron estos para disponer en este estudio de datos para el compuesto con el ligando menos voluminoso (compuesto **14**), el más voluminoso (compuesto **18**), además de otro intermedio (compuesto **17**) cuyas estructuras se muestran en la figura 2.19.

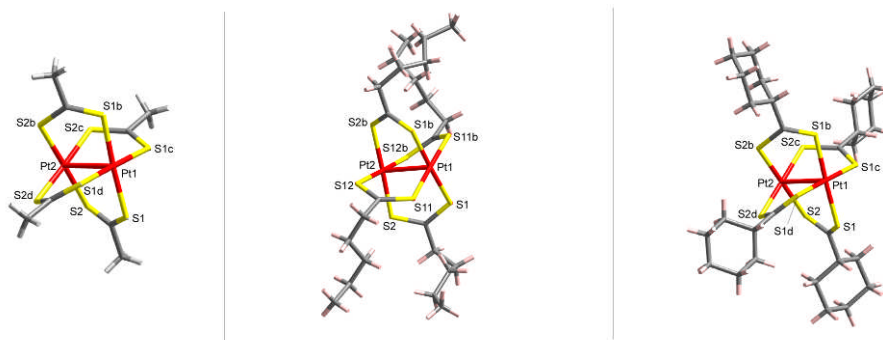


Figura 2.19. Estructuras de los compuestos **14**, **17** y **18**, respectivamente.

La serie formada por el apilamiento de complejos dinucleares de platino (II) muestra diferentes distancias Pt-Pt, permitiendo por primera vez un estudio de

la influencia del solapamiento Pt-Pt interdimérico en la conductividad de cristales bien ordenados de estos compuestos. El análisis de la estructura cristalina de éstos compuestos junto a los ejemplos previamente publicados de compuestos poliméricos Pt-ditiocarboxilato sugieren que el impedimento estérico de los sustituyentes de los ligandos ditiocarboxilato influye en las distancias Pt-Pt interdiméricas: cuanto más voluminoso es el sustituyente, más larga es la distancia metal-metal interdimérica (tabla 2.4). Por otro lado, la elongación de la distancia interdimérica induce a una ligera compresión de la distancia metal-metal intradimérica.

Tabla 2.4. Conductividad y distancias de los compuestos **14**, **17** y **18**.

	14	17	18
Conductividad a T ^a amb. (S·cm ⁻¹)	2·10 ⁻³	9·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁶
Distancia intra/intermolecular (Å)	2.771/3.138	2.745/3.141	2.746/3.339

Las medidas eléctricas de conductividad DC llevadas a cabo a temperatura variable mediante el método de cuatro contactos (para minimizar la resistencia del sistema, ya que en este tipo de compuestos no es despreciable), muestran que el compuesto **14** se comporta como un semiconductor típico con una conductividad a temperatura ambiente (300 K) de 2·10⁻³ S·cm⁻¹ (figura 2.20). Al enfriar la muestra aumenta la resistividad, mostrando un comportamiento semiconductor ($\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E_a / kT)$) con una energía de activación de 81 meV en el rango de temperatura de 300-210 K. Por debajo de los 210 K la resistencia de la muestra excede el límite de detección de nuestro equipo.

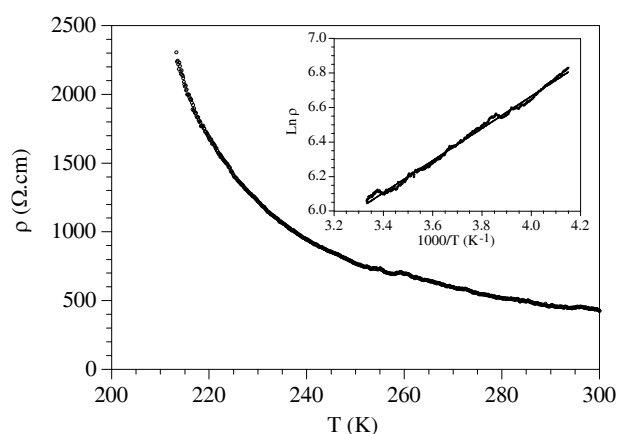


Figura 2.20. Dependencia térmica de la resistividad eléctrica del compuesto **14** en la región de alta temperatura. En la gráfica pequeña se muestra la región de Arrhenius con el ajuste de la ley de Arrhenius (línea sólida).

La conductividad eléctrica del compuesto **17** es de $9 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 300 K y disminuye de forma activa cuando la temperatura baja (figura 2.21). Por debajo de los 290 K la resistencia de la muestra excede el límite de detección de nuestro equipo por lo que no se pudieron tomar datos significativos y se llevo a cabo un estudio hasta los 350 K. En el rango de temperatura de 300-350 K el compuesto muestra un comportamiento semiconductor con una energía de activación de 119 meV.

Para el compuesto **18** sólo fue posible hacer una medida a temperatura ambiente debido a que los cristales son extremadamente frágiles. Esta medida muestra valores muy bajos, por lo menos de $1 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ en todos los casos. Aquí se muestra el valor más alto de conductividad impuesto por la resolución de nuestro instrumental ya que la conductividad del compuesto **18** es difícil de precisar con exactitud.

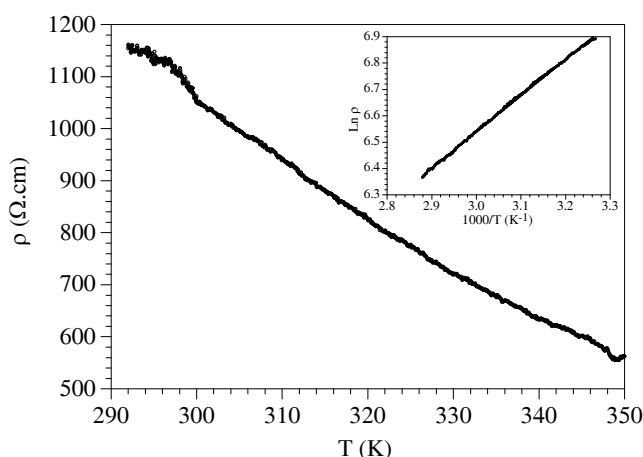


Figura 2.21. Dependencia térmica de la resistividad eléctrica del compuesto **17** en la región de alta temperatura. En la gráfica pequeña se muestra la región de Arrhenius con el ajuste de la ley de Arrhenius (línea sólida).

Es destacable la disminución en un orden de magnitud del compuesto **14** respecto del **17**. Aunque las distancias Pt-Pt son similares, se observa un leve incremento de la distancia interdimérica, que es el factor limitante de la conductividad. Nosotros atribuimos esta tendencia en esta serie de compuestos a las variaciones en las distancias interdiméricas. Aunque en principio otros factores geométricos pueden ser relevantes, como las distancias entre cadenas determinadas por los distintos grupos laterales, parece que son dominantes las características monodimensionales.

2.2.4. Cálculos teóricos en los sistemas monodimensionales de Platino

La prevalencia de las propiedades monodimensionales frente a otros factores en la conductividad de los compuestos estudiados puede ser probada llevando a cabo cálculos teóricos de la estructura de bandas, teniendo en cuenta las diferentes simetrías de los cristales. También se ha realizado un estudio teórico para conocer mejor sus propiedades conductoras. La estructura electrónica de los sistemas seleccionados fue estimada mediante cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).⁹⁹

⁹⁹ PWscf code by Baroni, S. D. C., A.; de Gironcoli, S.; Giannozzi, P. **2001** (www.pwscf.org).

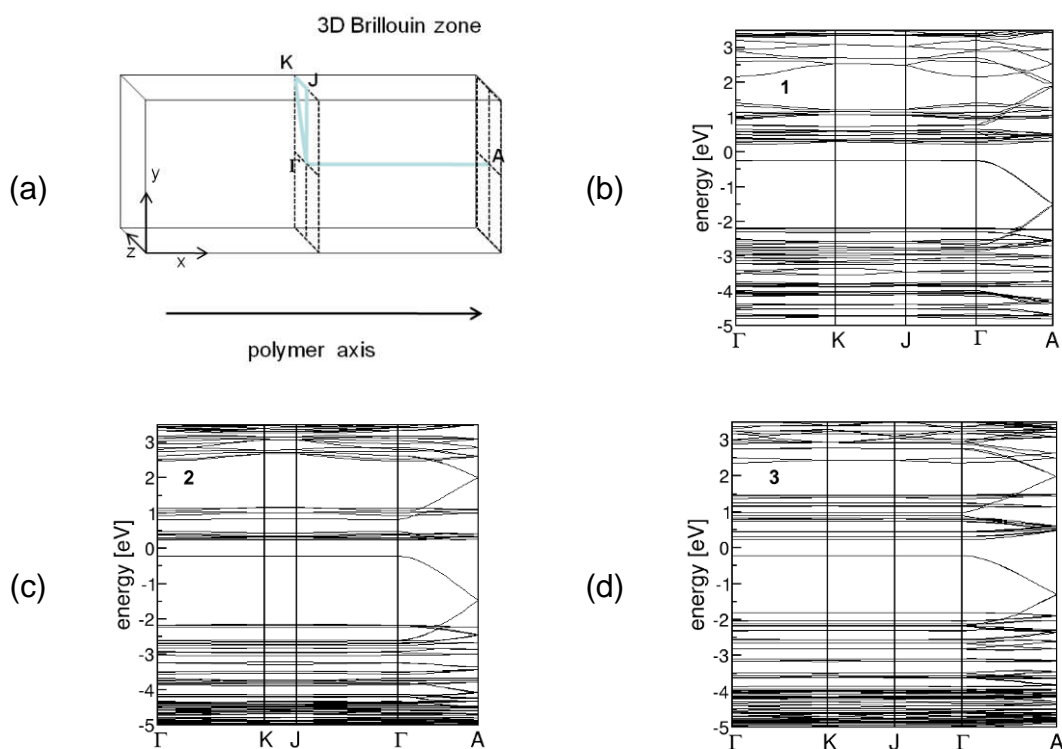


Figura 2.22. (a) Esquema tridimensional de la zona de Brillouin. Γ , K, J y A señalan las direcciones de alta simetría (líneas azules) en las que han sido calculadas las bandas. (b, c y d) Estructura de bandas calculada para las configuraciones cristalinas de los compuesto **14**, **17** y **18**, respectivamente. El cero de energía se ha situado en el nivel de Fermi calculado para cada sistema. H_{Γ} y H_A señalan la banda de Valencia más alta ocupada en los puntos Γ y A de BZ.

Se simularon las cadenas en la fase cristalina usando superceldas tridimensionales repetidas periódicamente. Cada modelo incluye cuatro unidades dimetálicas dispuestas en dos cadenas. El número de átomos y las dimensiones de la celda son distintos en cada caso, debido a las diferentes distancias dentro de las cadenas, así como entre ellas. Las configuraciones atómicas se basaron en los resultados experimentales de rayos X. Todos los cristales simulados presentan un comportamiento semiconductor con un GAP de energía de 0.44 eV para el compuesto **14** y 0.46 eV para los compuestos **17** y **18**. También se calculó la estructura de bandas a lo largo de las direcciones intra e intercatenarias. Las bandas son planas en la dirección intercatenaria, de acuerdo con las interacciones laterales no enlazantes, mientras que son notablemente dispersas a lo largo de la dirección intracatenaria (figura 2.22).

Este gráfico es coherente con una interacción directa (covalente) entre los complejos dimetálicos en una cadena aislada y la formación de estados electrónicos completamente deslocalizados, que proviene de un solapamiento dz^2 y puede sostener un transporte de carga a lo largo de las cadenas. Mediante el uso de un ajuste parabólico cerca del punto Γ , se calcularon las masas efectivas de la movilidad intracatenaria para el transporte de huecos en la banda de valencia: $mh^* = 0.50, 0.52$ y 0.60 para los compuestos **14**, **17** y **18** respectivamente (en unidad de masa del electrón libre). La masa efectiva mh^* disminuye, o la movilidad del agujero aumenta, como una función decreciente de la distancia Pt-Pt, siendo muy similar para los compuestos **14** y **17** y mayor para el compuesto **18**. Estos resultados teóricos están de acuerdo con los resultados experimentales y apoyan la variación de la conductividad con la distancia intra e interdimérica.

Los resultados mostrados en este estudio indican que los sistemas basados en subunidades dimetálicas de Pt tienen potencial para construir materiales como hilos moleculares. La conductividad de los cristales sintetizados es típica de materiales semiconductores y muestran una marcada dependencia de las distancias metal-metal. En comparación con otros sistemas relacionados,¹⁰⁰ estas cadenas presentan unas distancias Pt-Pt y unos ángulos Pt-Pt-Pt adecuados. Además, una oxidación parcial de estos compuestos podría conducir a un incremento significativo de la conductividad.

2.2.5. Adsorción en superficie del compuesto 14

Aislar en superficie nanoestructuras monodimensionales supone un desafiante reto¹⁰¹. La comprensión de los factores que contribuyen a la organización en superficie puede proporcionar herramientas muy valiosas en el diseño de nanoestructuras de utilidad.

¹⁰⁰ Sakai, K.; Ishigami, E.; Konno, Y.; Kajiwara, T.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12088-12089.

¹⁰¹ Welte, L.; García-Couceiro, U.; Castillo, O.; Olea, D.; Polop, C.; Guijarro, A.; Luque, A.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *Adv. Mat.* **2009**, 21, 1-4.

Los sistemas monodimensionales estudiados en este capítulo presentan el gran inconveniente de que formalmente son moléculas discretas que interaccionan entre si, por lo que su deposición en superficie estaría supeditada a una hipotética polimerización que permitiese la obtención de hilos moleculares.

Los métodos de deposición en superficie desarrollados en el capítulo anterior consistían básicamente en la extracción de moléculas aisladas desde un cristal o mediante una reacción *in situ* en la superficie entre los correspondientes reactivos.¹⁰² Aprovechando la solubilidad de los compuestos de Pt en diferentes disolventes orgánicos se desarrolló una nueva aproximación, demostrando que la polimerización de bloques de construcción dimetálicos discretos puede ser inducida en una superficie bajo las condiciones adecuadas sin la participación de ningún reactivo adicional.

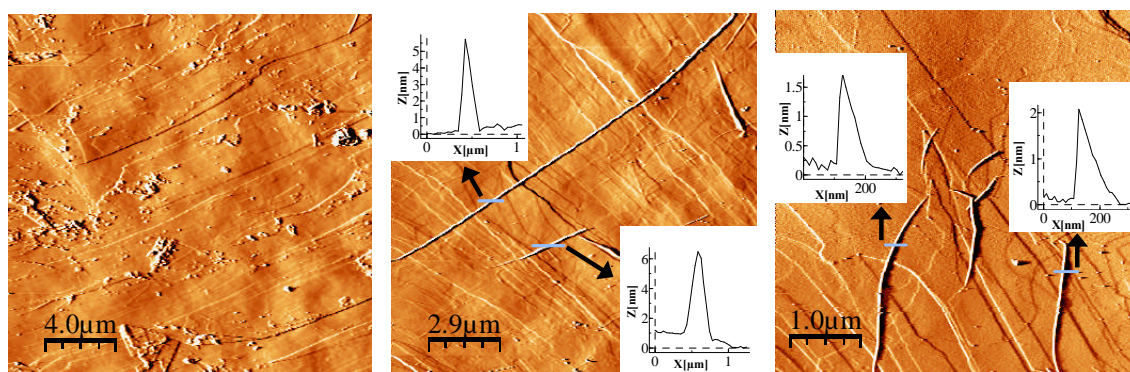


Figura 2.23. Topografías de AFM resultantes de la deposición de una disolución 10^{-10} M del compuesto **14** en una superficie de grafito a temperatura ambiente (a) a baja temperatura (b) y después de sonicar (c).

En particular, se ha estudiado el ensamblaje supramolecular en superficie del compuesto **14**. Este compuesto constituye el precursor primario del polímero $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4\text{I}]_n$ que puede ser considerado un buen candidato como hilo molecular debido a su destacada conductividad en estado sólido (cristal).¹⁰³

¹⁰² Surin, M.; Samori, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Angew Chem Int Edit* **2007**, 46, 245-249.

¹⁰³ Kitagawa, H.; Onodera, N.; Sonoyama, T.; Yamamoto, M.; Fukawa, T.; Mitani, T.; Seto, M.; Maeda, Y. *J Am Chem Soc* **1999**, 121, 10068-10080.

La habilidad de las moléculas discretas del compuesto **14** para generar organizaciones monodimensionales en cristales, así como sus interesantes propiedades eléctricas macroscópicas han sido determinantes para que se estudiase su organización en superficie.

Se han depositado disoluciones muy diluidas en CH_2Cl_2 (10^{-10} M) sobre mica y grafito y se han analizado mediante microscopía de fuerzas atómicas (ver *método 4*, sección experimental). En este caso sólo se observó material amorfo en ambas superficies (figuras 2.23a y 2.24a para grafito y mica respectivamente). Las condiciones de deposición tuvieron que ser cambiadas para observar fibras lineales.

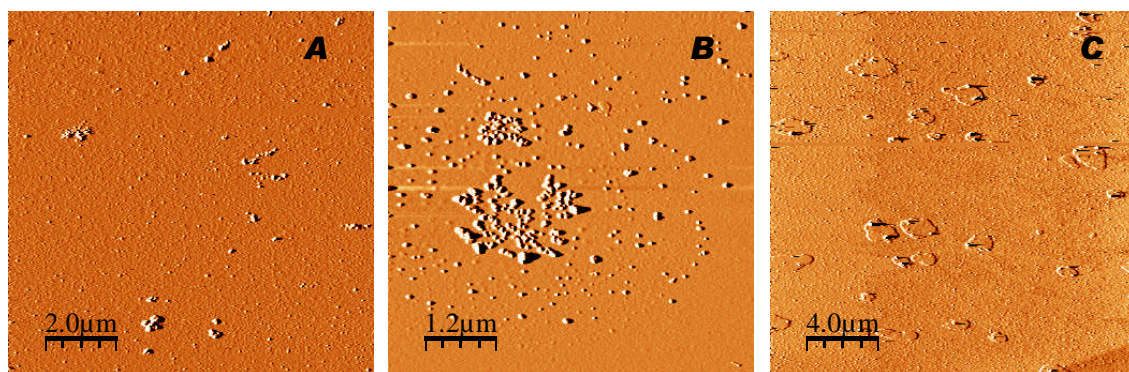


Figura 2.24. Topografías de AFM obtenidas al depositar una disolución 10^{-10} M del compuesto **14** en CH_2Cl_2 sobre mica a temperatura ambiente (a), a baja temperatura (b) y después de sonicar (c).

Un trabajo previamente reportado con el compuesto similar $\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CSS})_4$ planteaba un estudio térmico en disolución que mostraba una oligomerización espontánea a bajas temperaturas.¹⁰⁴

Se observó un comportamiento análogo para el compuesto **14**. A 2 °C (y a temperaturas inferiores) se producen cambios en su espectro de UV-visible. Aparece un pico de absorción prominente a 800 nm a los pocos minutos en disoluciones 10^{-4} M en CH_2Cl_2 (figura 2.25).

¹⁰⁴ Kawamura, T.; Ogawa, T.; Yamabe, T.; Masuda, H.; Taga, T. *Inorg Chem* **1987**, 26, 3547-3550.

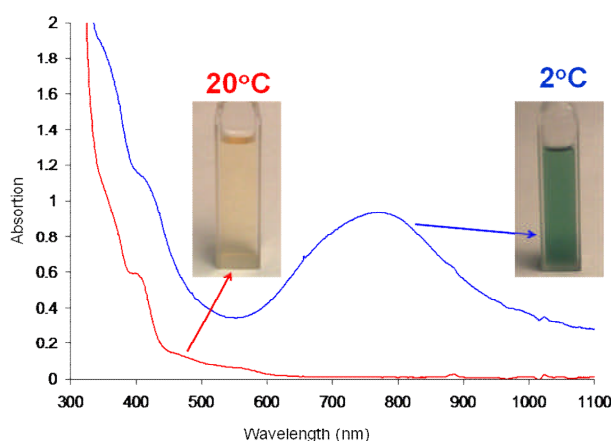


Figura 2.25. Espectro de UV-visible de una disolución 10^{-4} M del compuesto **14** a 20°C (línea roja) y 2°C (línea azul).

Este proceso es reversible, ya que si se calienta la disolución el pico encontrado a 800 nm desaparece y si se enfría otra vez, reaparece. De acuerdo con estas observaciones, la transición debida a una oligomerización espontánea en disolución, es muy sensible a la concentración. Con disoluciones $3 \cdot 10^{-5}$ M, la temperatura tiene que ser bajada a -40°C para observar la aparición de una transición similar cerca de los 700 nm (figura 2.26).

Teniendo en cuenta este fenómeno observado en disolución a bajas temperaturas, una disolución fría (-50°C) del compuesto **14** en CH_2Cl_2 (10^{-10} M) fue adsorbida, en mica y grafito enfriados (ver *método 5*, sección experimental). Mientras que en mica sólo se observó materia amorfa (figura 2.24b), en grafito el compuesto **14** se auto-organiza como nanofibras de longitudes superiores a varias micras y alturas entre 4 y 7 nm (figura 2.23b). Estas diferencias en los resultados dependiendo de la superficie empleada sugieren que las fibras no existen en disolución, ya que de lo contrario también se habrían observado al depositar en mica. El proceso de organización está influenciado por la superficie. El papel de ésta en el proceso es una pregunta compleja. Intervienen factores como la diferente hidrofilia de ambas superficies y el posible efecto de los escalones del grafito. En cualquier caso, el compuesto **14** oligomeriza a bajas temperaturas, lo cual facilita el crecimiento de estructuras monodimensionales de una longitud considerable. Las estructuras cristalinas

previamente reportadas para este compuesto (esquema 2.2)¹⁰⁵ facilitan un buen modelo estructural para explicar las interacciones intermoleculares responsables de la polimerización observada en grafito. Sin embargo la interpretación de los resultados obtenidos al sonicar disoluciones del compuesto **14** es más controvertida.

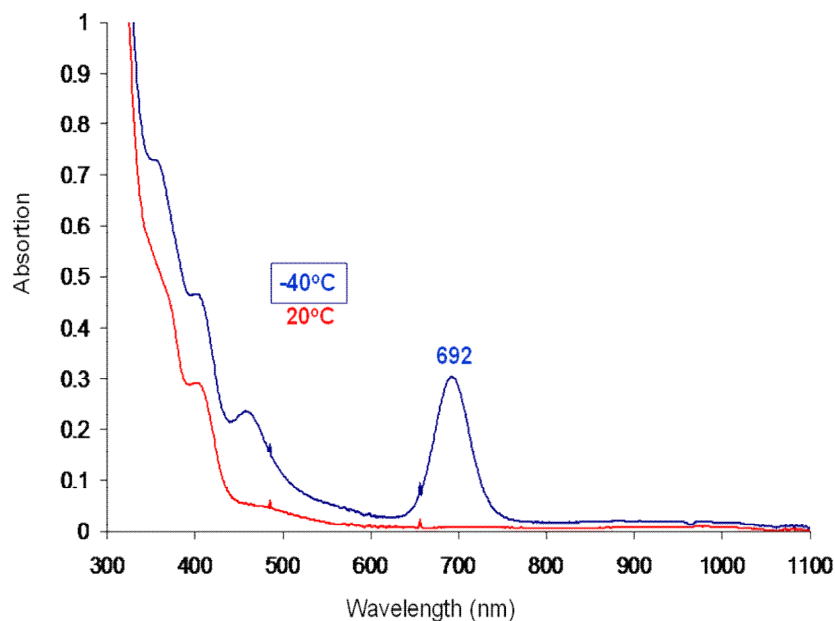


Figura 2.26. Espectro de UV-visible de una disolución 3×10^{-5} M del compuesto **14** a 20° C (línea roja) o 2° C (línea azul).

Se ha observado que la sonicación de disoluciones del compuesto **14** induce a la formación de estructuras monodimensionales en grafito, pero no en mica. Una disolución 10^{-4} M del compuesto **14** en CH_2Cl_2 fue sonicada durante 1 hora y después diluida hasta 10^{-10} M (ver *método 6*, sección experimental). La adsorción en grafito conduce a la formación de fibras monodimensionales de varias micras de longitud y una altura que oscila entre 1 y 3 nm (figura 2.23c). La explicación del efecto de la sonicación no es trivial. En principio no hay una diferencia apreciable en las medidas de UV-visible y ^1H RMN en disoluciones 10^{-4} M antes y después de la sonicación, pero por otra parte, las soluciones sonicadas son capaces de producir estructuras monodimensionales en grafito

¹⁰⁵ (a) Bellitto, C.; Flamini, A.; Piovesana, O.; Zanazzi, P. F. *Inorg Chem* **1980**, 19, 3632-3636 (b) Guijarro, A.; Castillo, O.; Calzolari, A.; Miguel, P. J. S.; Gomez-Garcia, C. J.; di Felice, R.; Zamora, F. *Inorg Chem* **2008**, 47, 9736-9738.

varias horas después de haber sido sonicadas mientras que en las soluciones no sonicadas no se han observado (figura 2.27).

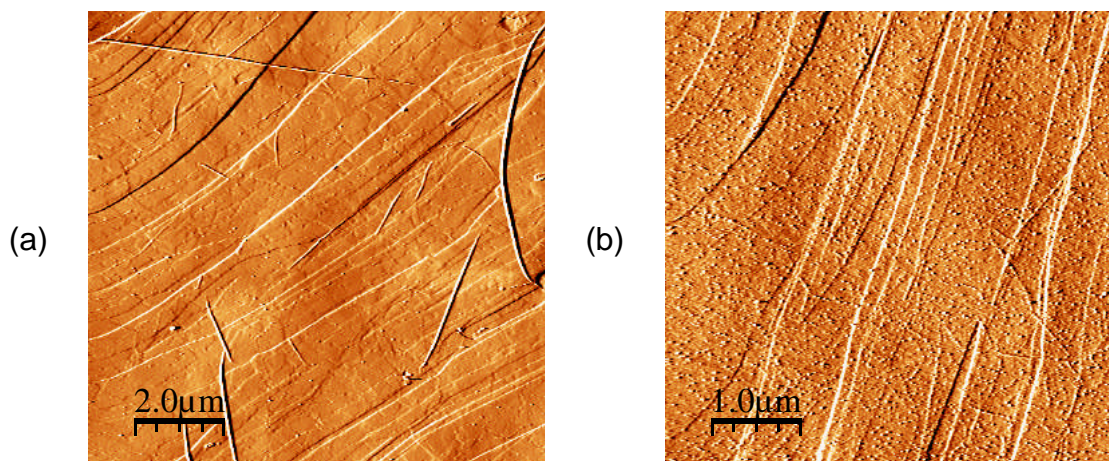


Figura 2.27. Topografías de AFM obtenidas al depositar una disolución 10^{-10} M en CH_2Cl_2 del compuesto **14** sobre grafito a temperatura ambiente 24 horas después de sonicar (a) y después de 24 horas sin haber sonicado previamente (b).

Además es sabido que la sonicación puede descomponer disolventes clorados produciendo especies oxidadas.¹⁰⁶ La oxidación parcial del compuesto **14** puede activar su polimerización en superficie. Para descartar esta posibilidad, se sonicó una disolución 10^{-4} M del compuesto **14** en THF y se estudiaron las topografías resultantes de la deposición de una disolución diluida (10^{-10} M) en grafito y mica. Los resultados obtenidos son análogos a los observados usando CH_2Cl_2 como disolvente. Mientras que las disoluciones no sonicadas no muestran organizaciones en mica o grafito, sólo la deposición de disoluciones sonicadas en grafito conduce a la formación de nanofibras monodimensionales (figura 2.28).

¹⁰⁶ Moonosawmy, K. R.; Kruse, P. *J Am Chem Soc* **2008**, 130, 13417-13424.

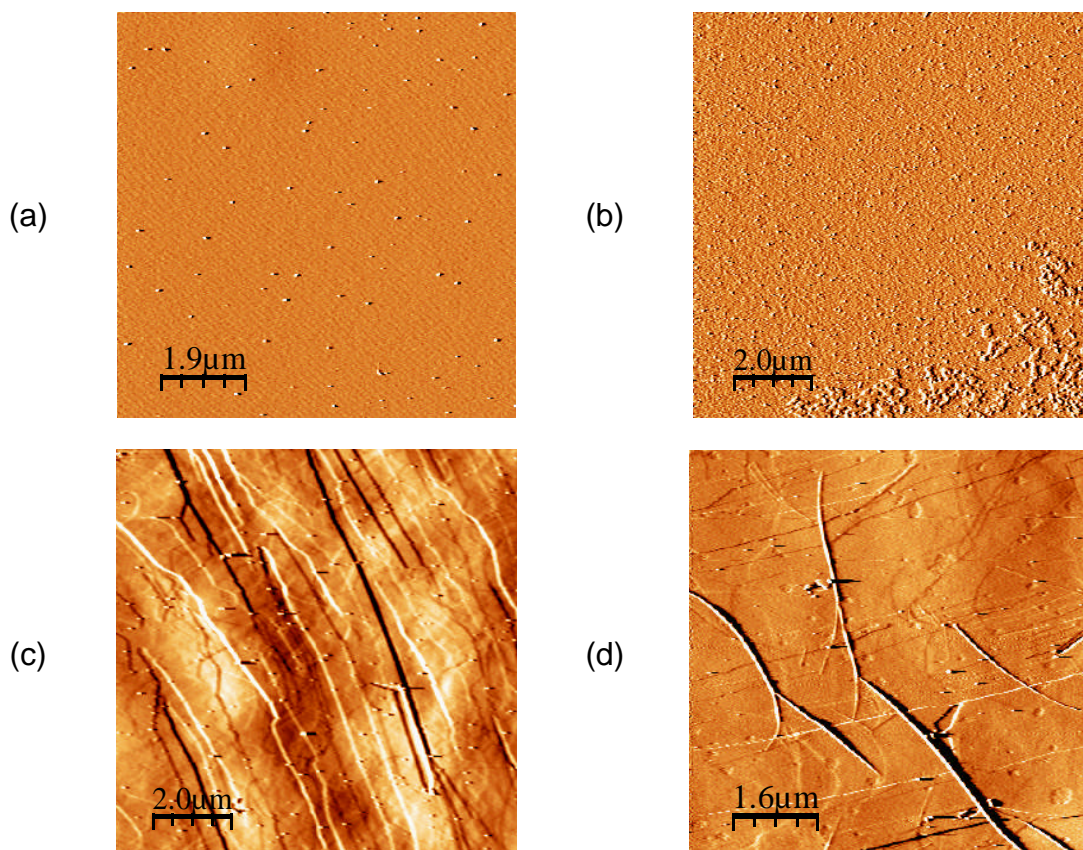
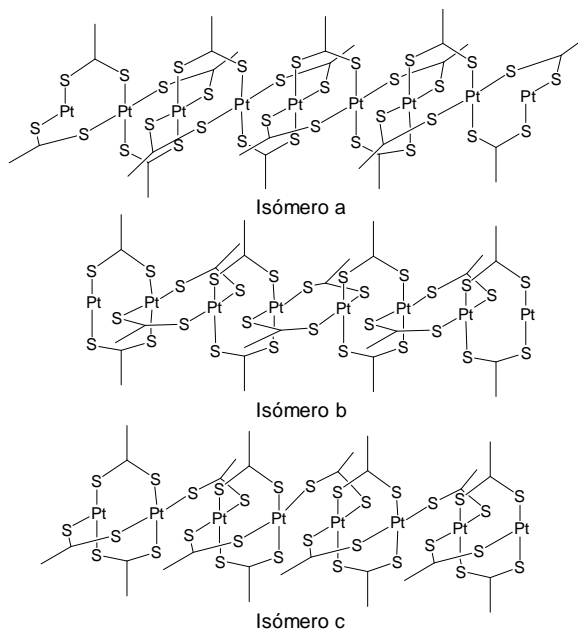


Figura 2.28. Topografías de AFM resultantes de la deposición de una disolución 10^{-10} M del compuesto **14** en THF sobre mica a temperatura ambiente (a), sobre una mica a temperatura ambiente después de sonicar (b), sobre grafito a temperatura ambiente (c) y sobre grafito a temperatura ambiente después de sonicar (d).

Así, los cambios inducidos mediante sonicación son independientes del disolvente usado y lo suficientemente estables como para perdurar al menos 24 horas.

El efecto de la sonicación se puede atribuir a una probable reorganización de algunos enlaces Pt-S que generarían una oligomerización. No se puede predecir que proporción del compuesto oligomeriza, ya que no es observable espectroscópicamente. Puede que la mayor parte del compuesto en disolución oligomerice pero no se puede determinar ya que es espectroscópicamente indistinguible del precursor bimetálico. En cualquier caso, los cambios inducidos mediante sonicación permiten el ensamblaje de nanofibras sobre grafito. En el esquema 2.5 se muestran los tres isómeros propuestos resultantes de la reorganización de enlaces Pt-S, que implican que uno o dos

ligandos ditiocarboxilato actúen como puente entre dos moléculas del precursor bimetalico original.



Esquema 2.5. Isómeros posibles, con estructura monodimensional, resultantes de la reorganización de enlaces Pt-S en el compuesto **14**.

La estructura denominada “isómero A” (esquema 2.5) ha sido reportada con anterioridad para el acetato de paladio, que muestra una disposición lineal de los átomos de paladio separados por una distancia inferior a los 3 Å.¹⁰⁷ Con esta técnica se podrían conseguir hilos moleculares basados en entidades dimetálicas.¹⁰⁸

Queda demostrado que el compuesto **14** se autoorganiza en grafito en determinadas condiciones. Las bajas temperaturas inducen a la oligomerización en disolución mediante interacciones débiles Pt-S interdiméricas, permitiendo el ensamblaje de nanofibras en superficie. Por otro lado, la sonicación de disoluciones del compuesto **14** en CH₂Cl₂ o THF permite generar fibras sobre grafito, probablemente debido también a una oligomerización provocada por la reorganización de enlaces Pt-S. En estos

¹⁰⁷ Bakhmutov, V. I.; Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Ibragimov, S.; Murillo, C. A. *Dalton T* **2005**, 1989-1992.

¹⁰⁸ Bera, J. K.; Dunbar, K. R. *Angew Chem Int Edit* **2002**, 41, 4453-4457.

resultados se presenta el primer ejemplo de un autoensamblaje espontáneo en superficie de moléculas discretas para generar fibras monodimensionales a escala nanométrica sin necesidad de emplear reactivos adicionales y se contribuye a un mejor entendimiento de los factores involucrados en el ensamblaje de hilos moleculares en superficie. Estos métodos de deposición podrían ser trasladados a otros complejos dimetálicos similares. No se ha podido llevar a cabo una caracterización eléctrica de estas fibras ya que sólo se han obtenido sobre grafito, que es una superficie conductora. Para poder hacer un estudio de conductividad sería necesario poder obtenerlas sobre superficies no conductoras, como mica u óxido de silicio.

2.3. Polímeros MMX y polímeros de Au

2.3.1. Introducción

Los polímeros de coordinación son una alternativa muy atractiva para obtener nanohilos. Algunos sistemas metalorgánicos muestran unas inusuales propiedades electrónicas.¹⁰⁹ Entre estos compuestos cabe destacar los MX y los MMX.

Los MX son polímeros monodimensionales con halógenos puente. Uno de los más interesantes, por sus propiedades, es la sal roja de Wolfram,¹¹⁰ que consiste en cadenas lineales de $\text{-Pt}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-Pt}^{4+}\text{-Cl}^-$ donde los iones Pt^{4+} y Pt^{2+} están coordinados tetragonalmente a cuatro etilaminas cada uno. Se han descrito MX mixtos, como el sintetizado por Yamashita et al. de Ni^{3+} y Pd^{2+} - Pd^{4+} .¹¹¹ Estos compuestos presentan propiedades conductoras eléctricas, que son del orden de $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹¹²

Un caso paradigmático son los polímeros de coordinación formados por la repetición de unidades dimetálicas alternadas con halógenos puente, también llamados MMX, que pueden ser vistos como cadenas monodimensionales de iones metálicos coordinados a ligandos orgánicos con halogenuros puente entre las unidades dimetálicas.

Dentro de este grupo han recibido especial atención los complejos binucleares de platino con ligandos difosfito. En particular, Gray et al. sintetizaron un nuevo tipo de semiconductor, $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{X}]_n\cdot\text{H}_2\text{O}$ (donde $\text{pop} = \text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$ y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), en los que el estado de oxidación formal de los átomos de platino es 2.5.¹¹³ La formación de estos compuestos implica la oxidación parcial del precursor $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$. Los ligandos se coordinan a los platinos a través de los átomos de fósforo, situando los átomos metálicos lo suficientemente cerca como para permitir que haya interacciones apreciables entre ambos. Cristales de estos

¹⁰⁹(a) Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms* (Springer Science and Business Media Inc., New York) **2005** (b) Bera, J. K.; Dunbar, K. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4453-4457.

¹¹⁰Tanino, H.; Kobayashi, K. *J. Phys. Soc. Jap.* **1983**, 52, 1446-1456.

¹¹¹Yamashita, M.; Ishii, T.; Matsuzaka, H.; Manabe, T.; Kawashima, T.; Okamoto, H.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 5124-5130.

¹¹²Toftlund, H.; Jensen, P. W. *Chem. Phys. Lett.* **1987** 142, 286-290.

¹¹³Che, C. M.; Herbstein, F. H.; Schaefer, W. M.; Marsh, R. E.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4604-4607.

compuestos presentan una conductividad que oscila entre los 10^{-4} - 10^{-3} S·cm⁻¹ a temperatura ambiente, varios órdenes de magnitud mayor que los compuestos de tipo MX.¹¹⁴

En este capítulo se va a centrar la atención en los MMX de Pt con ligandos ditiocarboxilato y ioduros puente con fórmula $[\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4\text{I}]_n$ (R= grupo alquílico). Están formados por unidades dimetálicas coordinadas a cuatro ditiácidos y presentan valencia mixta. Tienen un estado de oxidación parcial de los átomos de Pt de +2.5. Estos polímeros merecen especial consideración porque muestran una excelente conductividad eléctrica en estado sólido (cristales).¹¹⁵

El primer compuesto de este tipo, de fórmula $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4\text{I}]_n$, fue sintetizado por Bellito en 1983.¹¹⁶ Este compuesto mostraba unas destacables propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas altamente anisotrópicas. Cristales individuales de este compuesto presentan una conductividad de 13 S·cm⁻¹ a temperatura ambiente.¹¹⁷ Al poco tiempo fue caracterizado por los mismos autores el compuesto análogo de níquel.¹¹⁸ Después se consiguieron sintetizar más compuestos de Pt con distintos ditiácidos de cadena alquílica¹¹⁹ pero nunca se ha conseguido sintetizar ningún otro de níquel. Por el momento no se ha sintetizado ninguno de Pd o con otro halógeno que no sea yodo usando este tipo de ligandos.

Como ya ha quedado demostrado en los apartados 2.1 y 2.2, se pueden adsorber en superficie moléculas aisladas nanométricas y haces delgados de polímeros de coordinación. La elevada conductividad de los MMX en estado sólido hace pensar que éstos podrían ser adecuados para componentes electrónicos moleculares.

¹¹⁴ Butler, L. G.; Heinrichs Zietlow, M.; Che, C. M.; Schaefer, W. P.; Sridhar, S.; Grunthaner, P. J.; Swanson, B. I.; Clark, R. J. H.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1155-1162.

¹¹⁵ (a) Kitagawa, H.; Onodera, N.; Ahn, J. S.; Mitani, T. *Synthetic Metals* **1997**, 86, 1931-1932 (b) Mitsumi, M.; Umebayashi, S.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Kitagawa, H.; Mitani, T. *Chemistry Letters* **2002**, 258-259.

¹¹⁶ Bellito, C.; Flamini, A.; Gastaldi, L.; Scaramuzza L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 444-449.

¹¹⁷ Kitagawa, H.; Onodera, N.; Sonoyama, T.; Yamamoto, M.; Fukawa, T.; Mitani, T.; Seto, M.; Maeda, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10068-10080.

¹¹⁸ Bellito, C.; Dessy, G.; Fares, V. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2815-2820.

¹¹⁹ Mitsumi, M.; Murase, T.; Kishida, H.; Yoshinari, T.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Sonoyama, T.; Kitagawa, H.; Mitani, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11179-11192.

Hay dos precedentes de nuestro grupo de investigación de estudios de adsorción en superficie de MMX de Ru con carboxilatos como ligandos puente y bromo o yodo como puente entre unidades dimetálicas, pero estos sistemas parecen no ser buenos conductores de la electricidad.¹²⁰

También se han conseguido sintetizar MMX mixtos, si bien los ejemplos son muy escasos. Cuando un MMX está formado por dos metales diferentes se le denomina MM'X. Un claro ejemplo de este tipo de compuestos es el $[\text{PtRh}(\text{PVM})_2(\text{en})\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (donde en = etilendiamina y $\text{PVM} = t\text{BuCONH}^-$), que es un polímero formado por Pt(II) y Ru(III).¹²¹

En la búsqueda de nuevos sistemas monodimensionales conductores de la electricidad se sintetizó el $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})_4\text{I}]_n$ (compuesto **20**) a partir de la oxidación del compuesto **17** con yodo. El compuesto **17** es uno de los complejos estudiados en el apartado 2.2, que en estado sólido (cristales) da lugar a sistemas monodimensionales conductores de la electricidad. Como ya se comentó, la oxidación de este tipo de sistemas aumenta su conductividad, tal y como se demostrará en esta sección.

Del compuesto **20** ya se habían realizado varios estudios,¹²² pero hasta el momento no se había resuelto su estructura cristalina. En este trabajo se ha conseguido resolver la estructura del polímero a tres temperaturas diferentes y se han tomado medidas de conducción macroscópica a varias temperaturas. También se ha depositado en superficie para su posterior caracterización morfológica y eléctrica mediante AFM.

¹²⁰ (a) Olea, D.; González-Prieto, R.; Priego, J. L.; Barral, M. C.; de Pablo, P. J.; Torres, M. R.; Gómez-Herrero J.; Jiménez-Aparicio R.; Zamora, F. *Chem. Comm.* **2007**, 1591-1593 (b) Welte, L.; González-Prieto, R.; Olea, D.; Rosario Torres, M.; Priego, J. L.; Jiménez-Aparicio, R.; Gómez-Herrero J.; Zamora, F. *ACS Nano* **2008**, 2, 2051-2056.

¹²¹ Uemura, K.; Yamasaki, K.; Fukui, K.; Matsumoto, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 809-815.

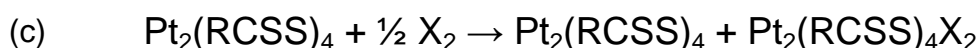
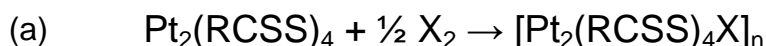
¹²² (a) Tanaka H.; Kuroda, S.; Yamashita, T.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *J. Phys. Soc. Jap.* **2003**, 72, 2169-2172 (b) Tanaka, H.; Hasegawa, Y.; Ito, H.; Kuroda, H.; Yamashita, T.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *Synthetic Metals* **2005**, 152, 141-144 (c) Saito, K.; Ikeuchi, S.; Nakazawa, Y.; Sato, A.; Mitsumi, M.; Yamashita T.; Toriumi, K.; Sorai, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2956-2961 (d) Tanaka, H.; Kuroda, S.; Yamashita, T.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 24, 245102/1-245102/12.

2.3.2. Síntesis y fases de polímeros MMX

En la bibliografía se describen dos métodos para la síntesis de MMX.¹²³ El primero se basa en la oxidación directa del $\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4$ con la cantidad estequiométrica de yodo (esquema 2.6a). El segundo método consiste en la mezcla estequiométrica de dos precursores de distinto estado de oxidación para dar el polímero de valencia mixta (esquema 2.6b).

El primer método se utilizó con todos los complejos dimetálicos de Pt(II) de los que se disponía (compuestos **15**, **17** y **18**) pero sólo se consiguió oxidar para obtener el MMX el compuesto **17**. En los otros casos sólo se obtenían mezclas de compuestos de Pt (II) y Pt (III) (esquema 2.6c).

Esto se debe probablemente a una mayor insolubilidad de los compuestos MM y MMX_2 con respecto al MMX.



Esquema 2.6. a y b) Síntesis descritas en la bibliografía para la obtención de compuestos MMX. c) Esquema de la reacción que se produjo en la mayoría de los casos.

También se intentó utilizar este método con los análogos de Ni y Pd sin obtener ningún resultado, debido probablemente a que estos metales son más difíciles de oxidar que el Pt. Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía, ya que nunca ha sido reportado un MMX de Pd y sólo existe uno de Ni con ácido ditioacético.¹²⁴

¹²³ Bellito, C.; Flamini, A.; Gastaldi, L.; Scaramuzza L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 444-449.

¹²⁴ Bellito, C.; Dessy, G.; Fares, V. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2815-2820.

Para probar el segundo método de síntesis (esquema 2.6b) se sintetizaron los compuestos de Pt(III) que se muestran en la tabla 2.5. Se obtuvieron a partir de la oxidación con yodo de los compuestos de Pt(II) **15**, **16**, **17** y **18**.

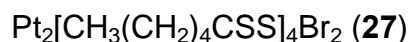
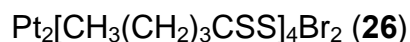
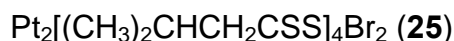
Tabla 2.5. Compuestos de Pt(III) iodados que se han obtenido.

$\text{Pt}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS}]_4\text{I}_2$ (21)
$\text{Pt}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS}]_4\text{I}_2$ (22)
$\text{Pt}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}]_4\text{I}_2$ (23)
$\text{Pt}_2[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}]_4\text{I}_2$ (24)

Se consiguió resolver la estructura cristalina de los compuestos **21** y **24**. En ambos casos consiste en unidades dimetálicas rodeadas por cuatro ligando ditioácidos puente y con dos átomos de yodo en las posiciones apicales. Los átomos de platino presentan un inusual estado de oxidación +3. Cada platino está coordinado a seis átomos con un entorno octaédrico distorsionado como consecuencia de la atracción que se produce entre ambos metales que presentan un orden de enlace 1. Esta distancia es significativamente inferior a la de sus análogos de Pt(II) (compuestos **15** y **18**), lo cual es lógico ya que en los compuestos de Pt(II) el orden de enlace es 0.

Cada uno de estos precursores (compuestos **21**, **22**, **23** y **24**) se hizo reaccionar con el correspondiente compuesto de Pt(II) (compuestos **15**, **16**, **17** y **18**) siguiendo la ruta de síntesis descrita en el esquema 2.6b, pero tampoco se tuvo éxito.

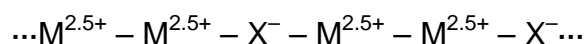
Otro camino que se intentó seguir fue la oxidación con bromo empleando el primer método pero la manipulación de la cantidad estequiométrica de agua de bromo hace muy difícil llevar a cabo la reacción, ya que se tratan de muy pocos μL . En este punto se intentó sintetizar precursores bromados de Pt(III) para emplear el segundo método (esquema 2.6b). Los compuestos obtenidos de incluyen en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Compuestos de Pt(III) bromados que se han obtenido.

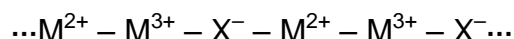
Los compuestos **25**, **26**, **27** y **28** se obtienen a partir de la oxidación de sus análogos de Pt(II) con bromo (compuestos **15**, **16**, **17** y **18**). Los dos átomos de platino están coordinados a cuatro ditiocarboxilatos en las posiciones ecuatoriales y a dos átomos de bromo situados en las posiciones axiales. La distancia entre los dos metales oscila entre 2.552(11) y 2.5876(17) Å. Las distancias Pt-Br se sitúan entre 2.544(6) y 2.5824(7) y son mucho más cortas que las de sus análogos yodados (compuestos **21** y **24**) ya que el bromo es más pequeño que el yodo y provoca un solapamiento entre los orbitales más fuerte. Tras numerosos intentos, en ninguno de los casos se consiguió obtener un MMX de bromo.

Dependiendo de los estados de carga de los átomos metálicos, este tipo de compuestos exhiben diferentes tipos de fases,¹²⁵ que son enumeradas a continuación:

(i) Un estado en el que los metales presentan un valor medio de la carga (*Averaged Valence state*, AV):

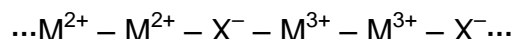


(ii) Un estado de polarización de la carga (*Charge Polarization state*, CP):

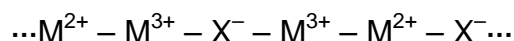


(iii) Un estado de densidad de carga ondulado (*Charge Density Wave state*, CDW):

¹²⁵ Wakabayashi, Y.; Kobayashi, A.; Sawa, H.; Ohsumi, H.; Ikeda, N.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 20, 6676-6682.



(iv) Un estado de polarización alternada de la carga (*Alternate Charge Polarization state*, ACP):



Las fases AV y CP, en las que la periodicidad de las cadenas es M-M-X-, corresponden a una fase metálica y una fase semiconductor de Mott-Hubbard respectivamente. En contraste, en las fases CDW y ACW, descritas como fases Peierls y spin-Peierls, la periodicidad de las cadenas es doble.

Las fases son sensibles a los parámetros estructurales. Los cambios entre una fase y otra se producen variando la temperatura o ejerciendo una compresión uniaxial sobre el sistema.¹²⁶ Estudios recientes llevados a cabo con diferentes ligandos ditiocarboxilato alquílicos han demostrado que la longitud de las cadenas alquílicas determina la estabilidad de la fase. Así, basados en las medidas físicas, se han resuelto tres fases para los compuestos $[Pt_2(n\text{-RCSS})_4I]_n$ (R = butil y pentil), AV (por encima de los 324 K), ACP (por debajo de los 210-207 K) y una inusual fase AV con tres repeticiones de unidades Pt-Pt-I.¹²⁷ A pesar de su interés, no se habían publicado datos estructurales para el compuesto **20**.

Para analizar los cambios estructurales que originan el comportamiento eléctrico de este sistema, se tomaron cristales del compuesto **20** adecuados para rayos X y se hizo un estudio cristalográfico a tres temperaturas diferentes: 100, 293 y 350 K. Los parámetros del cristal medidos en la misma muestra a 100 K y 293 K son esencialmente los mismos, y corresponden a una celdilla unidad tetragonal centrada en el cuerpo pero difieren de los obtenidos a 350 K que corresponden a una celdilla unidad monoclinica. Esto indica que las alteraciones de la resistividad observadas a 350 K están asociadas a una

¹²⁶ Ito, H.; Hasegawa, Y.; Tanaka, H.; Kuroda, S.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, 72, 9, 2149-2152.

¹²⁷ (a) Ikeuchi, S.; Saito, K.; Nakazawa, Y.; Mitsumi, M.; Toriumi, K.; Sorai, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1, 387-392

(b) Tanaka, H.; Hasegawa, Y.; Ito, H.; Kuroda, H.; Yamashita, T.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *Synthetic Metals* **2005**, 152, 141-144.

transición de fase. El ordenamiento de las valencias que adopta cada estructura a diferentes temperaturas es diferente (figura 2.29). La fase a temperatura ambiente presenta una distribución de las distancias Pt-I correspondiente al estado CP, similar al observado para el $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4\text{I}]$.¹²⁸

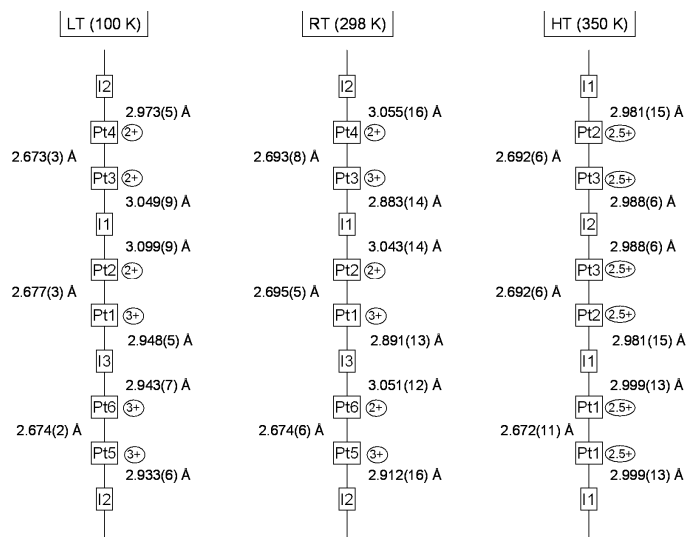


Figura 2.29. Distribución de las distancias de enlace a lo largo de la cadena polimérica a distintas temperaturas para el compuesto **20**.

El ordenamiento de la valencia que se puede deducir de la estructura cristalina de la fase obtenida a baja temperatura puede ser descrita como un estado CDW pero con una densidad de carga que involucra a tres platinos. El primero es un nuevo estado de carga para los átomos metálicos nunca reportado para cadenas MMX con anterioridad. Finalmente, la fase obtenida a alta temperatura corresponde a una fase AV. Se han obtenido evidencias adicionales para estas fases mediante medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable. La susceptibilidad magnética molar (X_m) (figura 2.30) muestra un valor casi constante de aproximadamente $4 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ desde 350 K hasta aproximadamente 50 K con una divergencia “Curie-tail” a bajas temperaturas.

¹²⁸ Yamashita, M; Miya, S.; Kawashima, T.; Manabe, T.; Sonoyama, T.; Kitagawa, H.; Mitani, T.; Okamoto, H.; Ikeda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10, 2321-2322.

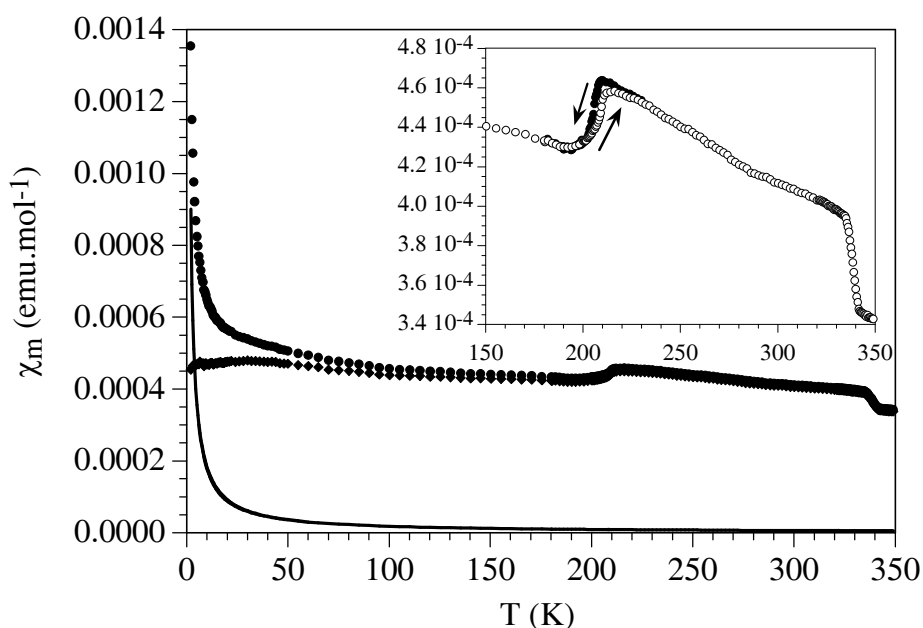


Figura 2.30. Variación térmica de la susceptibilidad magnética molar del compuesto **20**. La gráfica de círculos negros muestra los valores experimentales, la línea sólida representa la corrección usada para las impurezas paramagnéticas y la gráfica de rombos negros muestra los valores corregidos. En la gráfica pequeña se representa el enfriamiento (círculos negros) y el calentamiento (círculos blancos) de la muestra en la región de alta temperatura.

Además la X_m muestra dos pequeños escalones sobre los 335 K (X_m aumenta desde aproximadamente $3.4 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ sobre los 340 K hasta los $4.0 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 330 K) y a 200 K (X_m disminuye de $4.6 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 210 K hasta los $4.3 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 200 K). Este comportamiento paralelo que se observa en las medidas de conductividad confirma la existencia de dos procesos de localización electrónicas diferentes a 330-335 K y 200-210 K. Aunque el cambio relativo en la X_m es bastante pequeño en ambos pasos, las dos transiciones pueden ser atribuidas a procesos de localización electrónica que implican descensos de la X_m y cambios del estado metálico al estado semiconductor o el aislante. Hay que destacar que estas transiciones implican la existencia de un estado metálico real en todo el rango de temperatura, como podría esperarse de el comportamiento térmico de la susceptibilidad magnética cuando el “Curie-tail” (correspondiente al 0.48 % de impurezas paramagnéticas) es sustraído.

2.3.3. Conducción en fase cristal

Primero se llevó a cabo un estudio de conducción macroscópica para conocer mejor las propiedades eléctricas del compuesto **20**. Las medidas de conducción macroscópica (DC) llevadas a cabo en ocho cristales diferentes del compuesto muestran en todos los casos conductividades a temperatura ambiente en el rango de $0.3\text{--}1.4\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, similares a los reportados previamente en el mismo compuesto ($\sigma=0.84\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)¹²⁹ y ligeramente inferiores a los publicados para los compuestos $[\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4\text{I}]_n$ relacionados (13, 5-30 y 17-83 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para R = metil, etil y *n*-butil, respectivamente).¹³⁰ Se usaron dos secuencias diferentes para las medidas de conductividad. En la primera se enfriaron los cristales de 300 a 100 K y después se calentaron a 300 K. Este proceso muestra un comportamiento metálico con un mínimo alrededor de 255-270 K seguido de un abrupto incremento a aproximadamente 200 K (figuras 2.31 y 2.32). Esta acusada transición metal-aislante es observada a una temperatura ligeramente inferior que la reportada para el mismo compuesto para medidas de capacidad calorífica ($207.4 \pm 0.2\text{ K}$).¹³¹

¹²⁹ Saito, K.; Ikeuchi, S.; Nakazawa, Y.; Sato, A.; Mitsumi, M.; Yamashita T.; Toriumi, K; Sorai, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2956-2961.

¹³⁰ (a) Kitagawa, H.; Onodera, N.; Sonoyama, T.; Yamamoto, M.; Fukawa, T.; Mitani, T.; Seto, M.; Maeda, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10068-10080 (b) Mitsumi, M.; Murase, T.; Kishida, H.; Yoshinari, T.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Sonoyama, T.; Kitagawa, H.; Mitani, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11179-11192 (c) Mitsumi, M.; Kitamura, K.; Morinaga, A.; Ozawa, Y.; Kobayashi, M.; Toriumi, K.; Iso, Y.; Kitagawa, H.; Mitani, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 15, 2767-2771.

¹³¹ Saito, K.; Ikeuchi, S.; Nakazawa, Y.; Sato, A.; Mitsumi, M.; Yamashita T.; Toriumi, K; Sorai, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2956-2961.

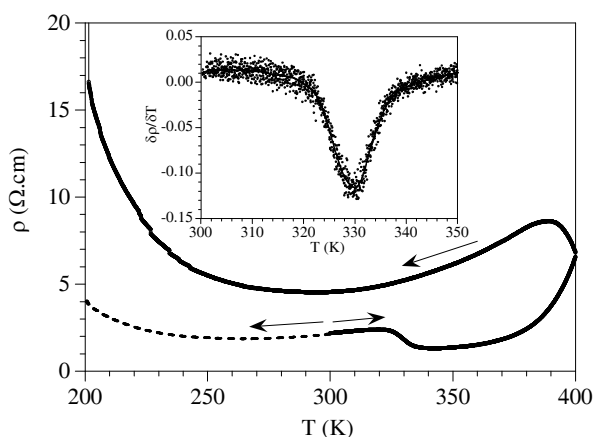


Figura 2.31. Variación térmica de la resistividad eléctrica del compuesto **20** en la zona de alta temperatura. La línea de puntos muestra el comportamiento de una muestra no calentada. En el cuadro pequeño se muestra la gráfica de la derivada de la resistividad en función de la temperatura a temperatura ambiente y en la región de alta temperatura.

El régimen térmicamente activado sigue el rango variable monodimensional modelo “hopping” [$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$], 1D-VRH, (figura 2.32), usado para explicar la conductividad de muchos polímeros.¹³² Este hecho sugiere que la conductividad en este compuesto es principalmente monodimensional, como se espera de su estructura. Aún así, este modelo no es capaz de reproducir la conductividad en el rango intermedio ($225 < T < 255$ K), sugiriendo la presencia de un régimen intermedio entre el metálico y el semiconductor, como se confirma por el suave cambio en la resistividad. En este régimen intermedio, la coexistencia de un régimen metálico y otro semiconductor puede ser atribuido a una distorsión progresiva de la distancia Pt-I a lo largo de la cadena, como se observa en el compuesto relacionado $[\text{Pt}_2(\text{EtCSS})_4\text{I}]_n$.¹³³

Si se calientan las muestras después de haber sido enfriadas por debajo de los 200 K nunca recuperan los valores de resistividad inicial, sugiriendo que la transición metal-aislante es irreversible, produciendo cambios estructurales importantes que conducen a una importante micro-ruptura de los cristales y por lo tanto a un invariable aumento de la resistividad.

¹³² (a) Shante, V. K. S.; Varma, C. M.; Bloch, A. N. *Phys. Rev. B* **1973**, 8, 4885-4889 (b) Wang, Z. H.; Li, C.; Scherr, E. M.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1745-1748.

¹³³ Saito, K.; Ikeuchi, S.; Nakazawa, Y.; Sato, A.; Mitsumi, M.; Yamashita T.; Toriumi, K.; Sorai, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2956-2961.

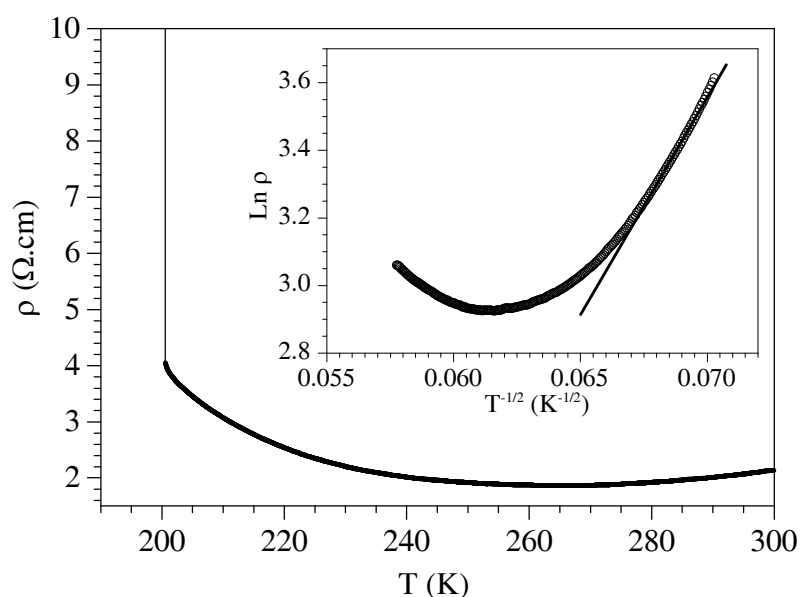


Figura 2.32. Variación térmica de la resistividad eléctrica del compuesto **20**. En el cuadro pequeño se muestra la gráfica 1D-VRH ($\ln \rho$ vs. $T^{-1/2}$).

En la segunda secuencia los cristales fueron calentados de 300 a 400 K y después enfriados a 100 K seguido de un calentamiento final de 100 a 400 K. El primer calentamiento muestra un comportamiento metálico de 300 a 400 K con una transición (temperatura ambiente-alta temperatura) que se refleja en una caída en la resistividad con un punto de inflexión en 330 K (figura 2.31). Por encima de esta transición temperatura ambiente-alta temperatura la muestra recupera su carácter metálico y alcanza una resistividad de aproximadamente 7 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 400 K. La transición a 330 K también ha sido observada en las medidas de capacidad calorífica, como a la temperatura de 324 K y fue atribuida al moderado desorden de las cadenas alquílicas.¹³⁴ Cuando se disminuye la temperatura de 400 a 100 K, la resistividad aumenta suavemente hasta alcanzar un máximo de aproximadamente 390 K (figura 2.31) seguido de un comportamiento metálico por debajo de los 390 K hasta los aproximadamente 290 K, donde se observa un mínimo similar al que muestran los cristales no calentados, aunque a una temperatura superior. Este comportamiento confirma la irreversibilidad de la transición temperatura ambiente-alta temperatura, también observada en las medidas de capacidad

¹³⁴Saito, K.; Ikeuchi, S.; Nakazawa, Y.; Sato, A.; Mitsumi, M.; Yamashita T.; Toriumi, K; Sorai, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2956-2961.

calorífica. Por debajo de los 290 K la conductividad vuelve a activarse y sigue un comportamiento similar al de los cristales no calentados en el rango de los 200-240 K. Los cristales calentados también muestran una abrupta transición metal-aislante sobre los 200 K y otra vez, después de esta transición, los cristales sufren importantes microfracturas y muestran una resistividad del orden de 10^3 - 10^4 veces mayor que la observada antes de la transición.

2.3.4. Adsorción en superficie y medidas de conducción nanométricas del compuesto 20

El siguiente paso es intentar trasladar las propiedades de transporte eléctrico ya medidas en el estado sólido a una nanoestructura aislada en superficie. Se ha publicado recientemente que la sonicación de disoluciones de polímeros MMX similares llevan a una compleja dinámica en disolución para generar largas cadenas monodimensionales con diámetro por debajo de lo nanométrico.¹³⁵ Siguiendo este procedimiento (*método 7*, ver sección experimental), se ha conseguido generar un denso recubrimiento de microfibras del compuesto **20** depositando en una mica disoluciones sonicadas en THF (figura 2.33a).

¹³⁵ Welte, L.; González-Prieto, R.; Olea, D.; Torres, M. R.; Priego, J. L.; Jiménez-Aparicio, R.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *ACS Nano* **2008**, 2, 10, 2051–2056.

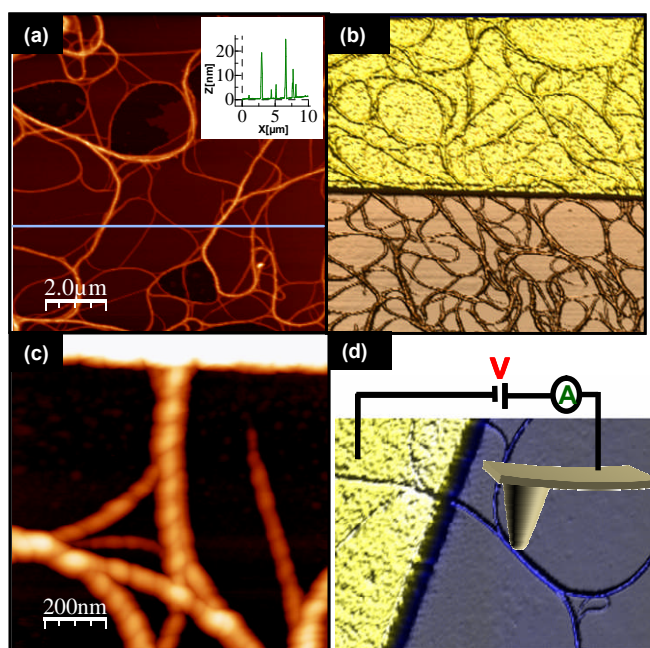


Figura 2.33. (a) Fibras del compuesto **20** obtenidas depositando en una mica disoluciones en THF sonicadas, (b) electrodo de oro evaporado sobre la muestra, (c) micro fracturas observadas en dichas fibras y (d) sistema empleado para realizar las medidas de conducción nanométrica.

La altura típica de las fibras formadas está entre 1.5 y 25 nm. De acuerdo con los datos de rayos X estas fibras corresponden a haces formados aproximadamente por entre dos (1.5 nm) y 36 cadenas de MMX (25 nm). Las disoluciones sonicadas del compuesto **20** necesitan 24 horas en disolución para autoorganizarse en estructuras monodimensionales. Tiempos más cortos en disolución generan estructuras con un nivel menor de organización (figura 2.34).

Para medir la resistencia eléctrica de estos haces, un electrodo de oro macroscópico fue evaporado usando una técnica de máscara convencional (ver sección Métodos Utilizados).¹³⁶ Las topografías de AFM a lo largo del límite del electrodo muestran un gran número de haces poliméricos que están parcialmente recubiertos por el electrodo de oro (figura 2.33b). Conectando a tierra el electrodo y aplicando un voltaje de 4 V a la punta, se observa un claro efecto electrostático en el electrodo de oro. Sin embargo, los haces

¹³⁶ de Pablo, P. J.; Martínez, M. T.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Muñoz, E.; Baró, A. M. *Adv. Mat.* **2000**, 12, 8, 573-576.

conectados permanecen inalterados, lo cual significa que las cadenas son aislantes.

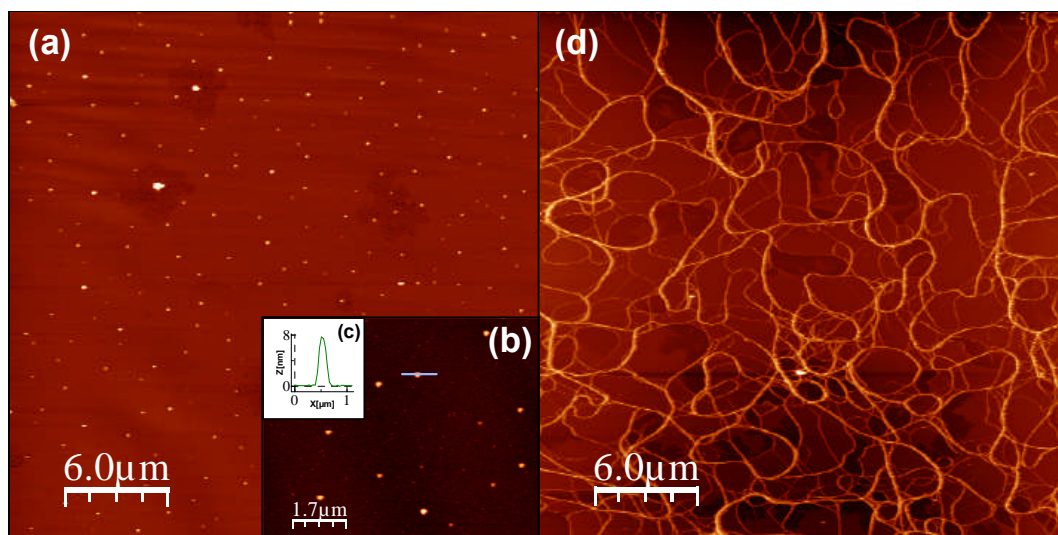


Figura 2.34. Topografías de AFM mostrando la evolución del compuesto **20** en THF. (a) tiempo= 0, la imagen muestra estructuras dispersas de forma indefinida; (b) y (c) Imagen detallada y gráfica de la altura de las estructuras observadas en (a); (d) tiempo = 24 h, la imagen muestra gran cantidad de estructuras lineales bien definidas.

Una medida directa de la corriente a lo largo de los haces se llevó a cabo de acuerdo con el esquema representado en la figura 2.33d en el que la punta es usada como un segundo electrodo móvil. La conductividad de la punta metálica es comprobada por contacto directo con el electrodo de oro aplicando un voltaje de 100 mV. Sólo se aceptan como válidas las puntas cuando la corriente medida sobre el electrodo de oro es mayor que 100 μ A. Por el contrario, cuando los haces conectados al electrodo de oro fueron contactados con la punta de oro, no se midió ninguna corriente por encima de nuestros límites de conducción (~ 10 pA), a pesar de que nuestro material experimental permite contactar y medir a distancias del electrodo cercanas a los 50 nm con un rango de voltaje entre ± 8 V. Un análisis más detallado de las topografías de AFM de los haces de moléculas del compuesto **20** enterradas en el electrodo de oro permite observar cambios morfológicos que muestran la formación de estructuras con forma de collares a lo largo de la fibra (figura 2.33c). Esta estructura es una consecuencia del vacío aplicado para la evaporación. Para entender mejor este proceso, se ajustaron las condiciones experimentales de

absorción para obtener nanocristales del compuesto **20** sobre mica (*método 8*, ver sección experimental), tal y como se observa en la figura 2.35.

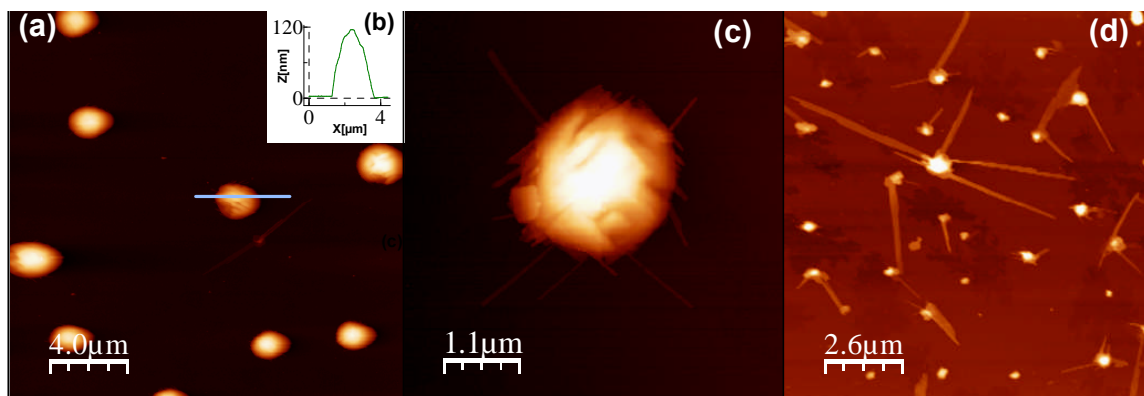


Figura 2.35. Topografías de AFM mostrando la evolución de los nanocristales del compuesto **20** en una disolución de *n*-hexano-tolueno. (a) tiempo = 0, la imagen muestra grandes estructuras dispersas con forma indefinida; (b) Gráfica que muestra la altura a lo largo de la línea azul dibujada en la imagen (a); (c) Detalle de una de las estructuras observadas (d) tiempo = 24 h, las imágenes muestran la formación de nanocristales largos.

La figura 2.36a muestra una topografía de AFM con varios nanocristales creciendo desde un núcleo central con una longitud de 1-5 μm y una altura típica de 2-4 nm. En la figura 2.36b se muestra una vista detallada de los nanocristales en la que se aprecia una superficie bastante plana, mientras que en la figura 2.36c muestra que después de una exposición al vacío se producen varias fracturas a lo largo de la superficie. Como la absorción de haces y nanocristales está generada por la evaporación de una disolución del polímero depositada sobre una superficie (“drop-casting”), parece ser que pequeñas cantidades de disolvente son retenidas sobre la superficie en el proceso de absorción junto con los haces y los nanocristales del compuesto **20**.

Una posible explicación a este fenómeno podría ser que el disolvente se evapore al someter la muestra a vacío durante el proceso de sublimación del oro, generando rupturas a lo largo de los cristales del MMX tal y como se puede apreciar en la figura 2.36c. Probablemente ocurra un proceso similar en los haces previamente descritos. Aún así, se obtuvieron medidas directas de la conductividad a lo largo de los nanocristales empleando otra vez el equipo representado esquemáticamente en la figura 2.33d. El experimento se realizó

contactando los nanocristales muy cerca del electrodo donde no se habían observado rupturas (punto azul representado en la figura 2.36d). En estos casos, la gráfica de la corriente frente al voltaje muestra que es mayor de los 30 nA. Por el contrario, las medidas realizadas lejos del electrodo de oro, con varias rupturas visibles entre ambos electrodos, (punto rojo representado en la figura 2.36d) no se midió ninguna corriente por encima de los límites de detección. Los experimentos de conducción realizados sobre estas muestras ponen de manifiesto que los nanocristales obtenidos son buenos conductores de la electricidad. Esta es la primera vez que se consigue depositar y caracterizar eléctricamente un polímero de coordinación con propiedades conductoras en superficie.

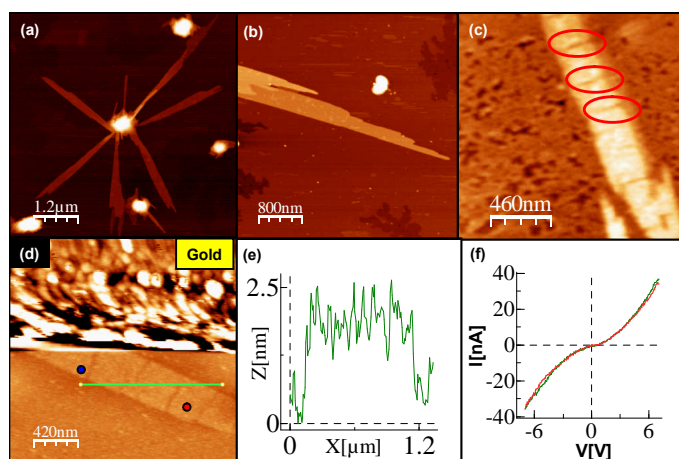


Figura 2.36. Nanocristales del compuesto **20**. (a) y (b) fracturas observadas al someter los cristales a condiciones de alto vacío (c) y (d) altura del cristal representado en la imagen anterior (e) conductividad observada en los nanocristales (f).

2.3.5. Cálculos teóricos para el compuesto 20

Para obtener más información sobre los mecanismos que controlan los distintos comportamientos eléctricos de las diferentes estructuras cristalinas, han sido llevados a cabo cálculos teóricos. En la figura 2.37a se muestra la estructura de bandas de los cristales a 293 K a lo largo de la dirección Γ -A (eje de la cadena). La naturaleza molecular del sistema se refleja en que todas las bandas son bastante planas, excepto una que cruza el nivel de Fermi, lo cual indica un comportamiento metálico. Este resultado concuerda con las medidas

experimentales a temperatura ambiente y con los resultados teóricos previamente realizados en las cadenas individuales de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4\text{I}]_n$.¹³⁷ La banda metálica corresponde a orbitales σ derivados de la hibridación de los orbitales $5dz^2$ del platino y $5pz$ del yodo a lo largo de la cadena (figura 2.37b) que provocan un fuerte acoplamiento dentro de la cadena. Por el contrario, la naturaleza doblemente degenerada de cada banda junto a su carácter poco disperso en la dirección perpendicular del eje del polímero, son la consecuencia de unas interacciones muy débiles entre las cadenas. La eliminación de la degeneración del spin, mediante cálculos de spin sin restringir, no modifica los resultados porque los cristales son paramagnéticos.

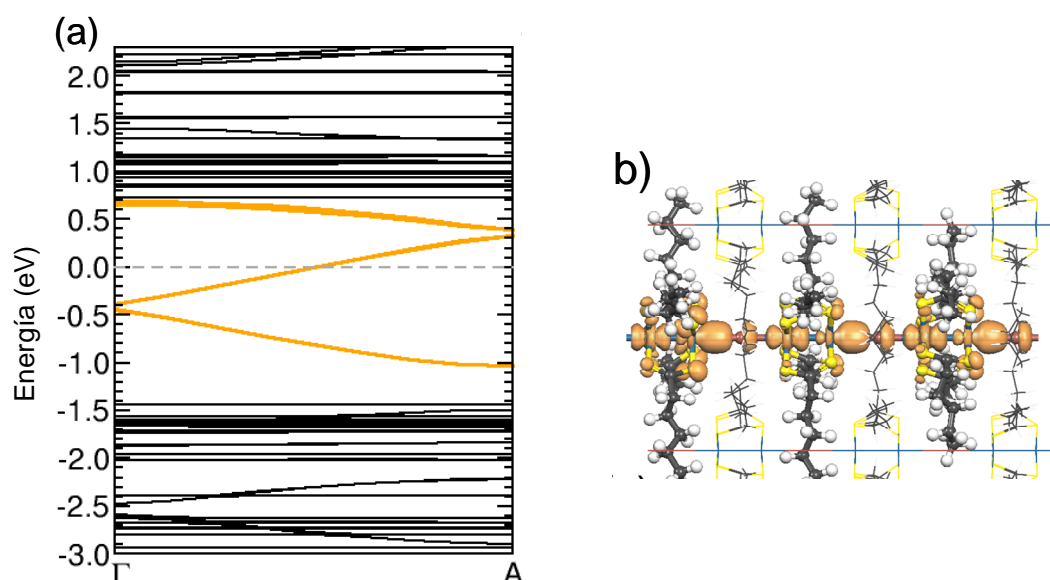


Figura 2.37. (a) Estructura de bandas calculadas para la fase cristalina a temperatura ambiente, correspondiente a la estructura de rayos X resuelta a 293 K. La línea naranja identifica la banda metálica cruzando el nivel de Fermi (línea de puntos). (b) Diagrama de orbitales para la estructura cristalina a baja temperatura, perteneciente a la banda metálica (similar a la de a) en el punto A de la BZ.

El diagrama de la estructura de bandas para las fases a baja y alta temperatura son bastante similares a los de la figura 2.37a. Los cálculos DFT predicen un comportamiento metálico y no magnético de ambas estructuras. Esta estructura de bandas para las distintas fases cristalinas no explica la transición M-I revelada en las medidas eléctricas.

¹³⁷ Calzolari, A.; Alexandre, S. S.; Zamora, F.; Di Felice, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5552-5562.

2.3.6. Polímeros de oro

Para poder obtener nuevos sistemas conductores de la electricidad se barajó la posibilidad de sintetizar un polímero mixto de platino y oro. Siguiendo como ejemplo sales dobles de Pt(II) y Au(I) ya descritas,¹³⁸ en las que complejos plano cuadrados de Pt se alternan con complejos lineales de Au, se intentó hacer reaccionar compuestos dimetálicos de Pt(II) con $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Debido a la afinidad del oro por el azufre, en el transcurso de una de las reacciones llevadas a cabo se observó como éste desplazaba al platino, obteniéndose un polímero de fórmula $[\text{Au}\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}\}]_n$ (compuesto **29**) con una estructura muy singular. Ya habían sido descritos polímeros de Au con ditiocarbamatos,¹³⁹ pero éste es el primer caso en el que los ligandos adoptan una disposición alterna (figura 2.38), coordinándose un ligando por la parte superior del polímero seguido de otro coordinado por la parte inferior. Además, los centros metálicos de las cadenas de este compuesto en vez de estar dispuestos de forma lineal se repliegan varias veces sobre si mismos en cada celda unidad.

Los ditiolatos de oro son bien conocidos por sus propiedades fotofísicas.¹⁴⁰ También han suscitado un gran interés como inhibidores de la artritis¹⁴¹ y en quimioterapia,¹⁴² pero una de las más interesantes propiedades de los complejos de Au(I) son las interacciones Au-Au en estado sólido.¹⁴³ Esta interacción débil presenta una energía comparable a la de un enlace de hidrógeno y se atribuye a la contracción de los orbitales 6s y a la expansión de los orbitales 5d.

El compuesto **29** se trata de un polímero de coordinación monodimensional compuesto por átomos de oro unidos a ligandos ditio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}^-$). Los átomos de oro se encuentran en un estado de oxidación de +1 y los ditiocarbamatos deprotonados. En la figura 2.38 se puede ver una imagen del polímero **29**. La

¹³⁸ Hayoun R.; Zhong D. K.; Rheingold A. L.; Doerrer L. H. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 16, 6120-6122.

¹³⁹ (a) Tang, S. S.; Chang, C.; Lin, I. J. B.; Liou, L.; Wang J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2294-2300 (c) Bishop, P.; Marsh, P.; Brisdon, A. K.; Brisdon, B. J.; Mahon, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 675-682.

¹⁴⁰ Yam, V. W.-W.; Chan, C.-L.; Cheung, K.-K. *Dalton Trans.* **1996**, 4019.

¹⁴¹ Parish, R. V.; Cottrill, S. M. *Gold Bull.* **1987**, 20, 3

¹⁴² Sadler, P. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 36, 1.

¹⁴³ Jiang, Y.; Álvarez, S.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 749.

estructura se puede describir básicamente atendiendo a las unidades o monómeros en los que se divide este polímero. Cada ditioácido deprotonado está unido a dos átomos de oro, que se encuentran en el mismo plano de la hibridación sp^2 del carbono unido a los azufres. Así podemos considerar dímeros de oro monopuenteados por el grupo ditio como unidad básica. El carácter polimérico de la estructura se establece en que cada átomo de oro pertenece al mismo tiempo a dos monómeros adyacentes. Debido a la no equivalencia cristalográfica de diferentes unidades, podemos distinguir hasta cinco monómeros diferentes en la celdilla unidad, así las geometrías de estas varían ligeramente. Las distancias entre los átomos consecutivos en el polímero de oro son: Au1-Au2, 2.9615(6) Å; Au2-Au3, 2.9874(9) Å; Au3-Au4, 2.9927(8) Å; Au4-Au5, 3.0285(9) Å; Au5-Au6, 2.9833(6) Å. Las distancias de enlace entre los átomos de oro y azufre están en el rango de lo esperado: Au1-S1, 2.313(4) Å; Au2-S2, 2.309(5) Å; Au2-S3, 2.306(5) Å; Au3-S4, 2.305(4) Å; Au3-S5, 2.297(4) Å; Au4-S6, 2.298(4) Å; Au4-S7, 2.298(4) Å; Au5-S8, 2.287(5) Å; Au5-S9, 2.289(4) Å; Au6-S10, 2.304(4) Å.

El empaquetamiento del polímero no es lineal, por lo que se puede observar una tendencia en zigzag, en la que los átomos de oro forman diversas geometrías. Así, aunque la cadena principal puede resumirse en –Au2–Au1–Au2–Au3–Au4–Au5–Au6–Au5–Au4–Au3–Au2–, se pueden observar diversas interacciones entre los átomos de oro en la misma cadena, debido al distinto ángulo que forman. Así, son lineales las interacciones Au2-Au1-Au2 y Au5-Au6-Au5 (180°), mientras que las otras dos interacciones marcan la desviación hacia el zigzag: Au1-Au2-Au3, $68.414(18)^\circ$; Au2-Au3-Au4, $127.57(3)^\circ$; Au3-Au4-Au5, $130.47(2)^\circ$; Au4-Au5-Au6, $67.845(17)^\circ$. Esto produce un acercamiento e interacción entre las unidades metálicas alternas: Au1-Au3, 3.3444(6) Å; Au4-Au6, 3.3552(6) Å; Au6-Au4, 3.3552(6) Å. Los grupos ditio presentan distancias normales y se sitúan en el empaquetamiento aproximadamente con los mismos ángulos y disposiciones estructurales que la pareja de átomos de oro a la que están unidos. El polímero se extiende a lo largo del eje *b*, con ligeras interacciones intermoleculares entre átomos de azufre de polímeros adyacentes.

Este compuesto es un posible candidato a hilo molecular que será estudiado en profundidad para determinar sus potenciales propiedades eléctricas. Por problemas de tiempo no se han podido medir la conductividad de los cristales ni hacer experimentos de deposición en superficie, que serán llevados a cabo en un futuro.

Se puede concluir que los ditiocidos son unos candidatos excepcionales para obtener distintas estructuras poliméricas con el oro. También se intentará la síntesis de otros polímeros de oro distintos a este con otros ditiocidos.

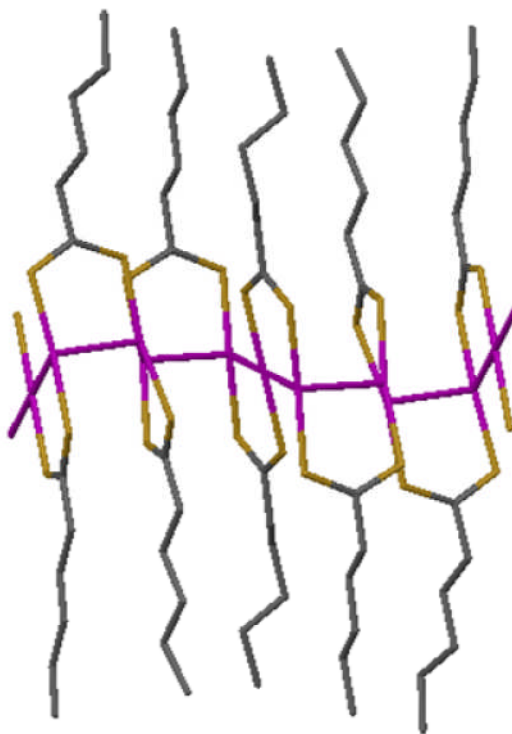


Figura 2.38. Estructura del $[\text{Au}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})]_n$ (compuesto **29**).

3. Conclusiones y perspectivas de futuro

3.1. Conclusiones

Los resultados más relevantes de este trabajo de investigación se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. El uso de la 6-MP como ligando en la construcción de polímeros de coordinación monodimensionales ha permitido la obtención de estructuras polímeras similares a la del M-ADN.
2. Se han conseguido aislar cadenas del compuesto **4** en superficie. Pese a ser el primer polímero de coordinación monodimensional depositado en superficie que se ha descrito, el estudio de las propiedades eléctricas de este compuesto demuestra su carácter aislante.
3. Se han logrado sintetizar complejos dimetálicos de Pt(II) con propiedades eléctricas muy interesantes, cuya conductividad puede ser modificada variando el volumen de los ligandos.
4. Disoluciones de compuestos dinucleares de platino pueden dar lugar a fibras en superficie al polimerizar por efecto de la sonicación o de las bajas temperaturas.
5. Se han logrado aislar nanocristales del polímero $[\text{Pt}_2\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}\}_4\text{I}]_n$ (compuesto **20**) en superficie adecuados para formar dispositivos nanoelectrónicos. Este es el primer caso descrito de un polímero de coordinación monodimensional que conduce la electricidad en superficie.
6. La síntesis de un nuevo polímero de oro (compuesto **29**) abre las puertas a futuras investigaciones en este tema. Los ditióácidos son unos

ligandos muy versátiles para obtener distintas estructuras polímeras con este metal.

3.2. Perspectivas de futuro

A continuación se enumeran algunas ideas que podrían servir de partida para nuevas investigaciones que, por problemas de tiempo, no han podido ser desarrolladas en profundidad.

1. En la recta final de este trabajo de investigación se desarrolló un procedimiento para obtener fibras de un polímero de tipo MMX en superficie mediante sublimación directa del estado sólido.¹⁴⁴ Debido a los problemas que ocasiona la deposición de polímeros mediante “drop-casting” (moléculas de disolvente atrapadas en las estructuras, superficies llenas de impurezas...) se procedió al estudio de un nuevo método para organizar polímeros de coordinación a escala nanométrica. Se han conseguido obtener topografías de AFM de alta resolución que muestran fibras más rectas y con un ancho más homogéneo. Además, las áreas del sustrato que no son recubiertas por las fibras muestran una densidad más baja de impurezas que con las técnicas convencionales. La sublimación es un método de deposición teóricamente extrapolable a todo tipo de polímeros de coordinación.

2. En este trabajo se ha dado prioridad al estudio de las propiedades conductoras de nanofibras depositadas en superficie con el fin de obtener hilos moleculares, pero también es posible realizar estudios de conducción directa de moléculas discretas.¹⁴⁵ Este tipo de medidas está supeditado al anclaje de la molécula entre dos electrodos de oro (figura 3.1). Es imprescindible que la molécula cuente con algún ligando azufrado para que interaccione con los electrodos de oro por quimisorción. Mediante esta técnica se podría medir la conductividad de los compuestos dinucleares de Pt (III) sintetizados, lo que

¹⁴⁴ Welte, L.; García-Couceiro, U.; Castillo, O.; Olea, D.; Polop, C.; Guijarro, A.; Luque, A.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Gómez Herrero, J.; Zamora, F. *Advanced Materials* **2009**, 21, 1-4.

¹⁴⁵ Tao, N. J. *Mater. Chem.* **2005**, 15, 3260-3263.

completaría las medidas ya realizadas para compuestos de Pt(II) y Pt(II)-Pt(III) en este estudio.

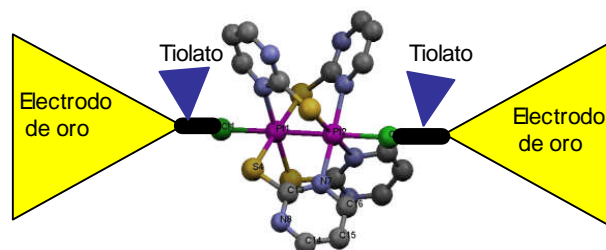


Figura 3.1. Ilustración esquemática de cómo realizar medidas de conductividad en moléculas aisladas.

4. Sección Experimental

4.1. Materiales

Para sintetizar los ditióácidos CH_3CSSH , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSSH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSSH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSSH}$ y $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSSH}$ se llevó a cabo la reacción directa del CS_2 con el magnesiano correspondiente en cada caso, siguiendo el procedimiento ya descrito.¹⁴⁶

$\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ fue preparado de acuerdo a una síntesis ya publicada a partir de K_2PtCl_4 y CNPh .¹⁴⁷

Los disolventes fueron purificados siguiendo métodos estándar.

Todos los productos químicos empleados son de grado analítico y han sido empleados tal y como fueron suministrados comercialmente.

4.2. Síntesis

4.2.1. $[\text{Cd}_2(6\text{-MP})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ (1)

La $6\text{-MP}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.400 g, 2.35 mmol) se disuelve en 10 mL de metanol y se añade a una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.560 g, 1.81 mmol) en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla se agita a 60 °C durante 24 horas. Se filtra el sólido amarillo obtenido, se lava con metanol y se seca al aire (0.661 g, 67 % de rendimiento). Los cristales de este compuesto se obtienen guardando las aguas madres a 4° C durante 10 días (0.020 g, 2 % de rendimiento).

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cd}_2\text{N}_{20}\text{O}_{12}\text{S}_4$: C, 22.21 (22.20); H, 1.49 (1.54); N, 25.90 (26.07); S, 11.86 (12.01).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3551 (media), 3129 (fuerte), 2960 (fuerte), 1603 (muy fuerte), 1580 (fuerte), 1551 (media), 1471 (media), 1407

¹⁴⁶ Beiner, J. M.; Thuillier, A. C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, **1972**, t. 274, 642-645.

¹⁴⁷ Fraccarollo D.; Bertani R.; Mozzon M.; Belluco U.; Michelin R. A. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 201, 15-22.

(media), 1373 (media), 1330 (media), 1306 (media), 1288 (fuerte), 1210 (media), 1015 (media), 950 (media), 860 (media), 641 (media), 515 (media).

^{113}Cd RMN (CP/MAS) δ : 233.

^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.77 (singlete, 1H, N(9)H), 8.40 (singlete, 1H, H(2)), 8.21 (singlete, 1H, H(8)).

4.2.2. $[\text{Cd}_2(6\text{-MP})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

Una disolución acuosa (25 mL) del compuesto **1** (0.249 g, 0.23 mmol) se agita durante 24 h a 20 °C. El compuesto formado, de color amarillo pálido, se filtra, se lava con agua y se seca al aire (0.114 g, rendimiento del 43 %). Al enfriar las aguas madres a 4 °C durante 10 días se forman cristales (0.01 g, 4 % de rendimiento).

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cd}_2\text{N}_{20}\text{O}_{16}\text{S}_4$: C, 20.82 (20.38); H, 2.10 (2.12); N, 24.28 (23.81); S, 11.12 (10.99).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}) : 3089 (fuerte), 2819 (fuerte), 2760 (fuerte), 1607 (fuerte), 1578 (fuerte), 1432 (media), 1412 (fuerte), 1384 (fuerte), 1333 (muy fuerte), 1216 (fuerte), 948 (media), 860 (media), 648 (media), 600 (media).

^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.80 (singlete, 1H, N(9)H), 8.40 (singlete, 1H, H(2)), 8.21 (singlete, 1H, H(8)).

^{113}Cd RMN (CP/MAS) δ : 313.

4.2.3. $[\text{Cd}(6\text{-MP}^{2-})_2]_n[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (3)

Procedimiento (a). A una suspensión del compuesto **1** (0.100 g, 0.10 mmol) en agua (6 mL) se le añaden 23 mL de una disolución acuosa de NaOH 0.1 M. La mezcla se agita durante 30 min. a 20 °C. La solución obtenida se filtra y se le añaden 10 mL de una disolución acuosa 0.1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Inmediatamente se forma un sólido blanco. La suspensión se agita durante 15 min. y se filtra, se lava con agua y metanol y se seca al aire (0.07 g, 68 % de rendimiento). Los cristales de este compuesto se obtienen guardando las aguas madres a 20 °C durante 3 semanas (0.01 g, 10 % de rendimiento).

Procedimiento (b). Se le añaden 40 mL de NaOH 0.1 M a una suspensión del compuesto **4** (0.100 g, 0.222 mmol) en 5 mL de agua y se agita a 20 °C durante 24 h. Después se filtra con celita y se le añaden 10 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M. En pocos minutos se forma un sólido blanco. Se filtra, se lava con agua y metanol y se seca al aire (0.086 g, 69 % de rendimiento).

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CaCdN}_8\text{O}_6\text{S}_2$: C, 21.41 (21.19); H, 2.88 (2.60); N, 19.98 (19.64); S, 11.43 (11.33).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3082 (débil), 2918 (débil), 1634 (débil), 1566 (fuerte), 1429 (débil), 1384 (fuerte), 1261 (media), 1101 (media), 1019 (media), 877 (débil), 799 (débil), 512 (débil).

^{113}Cd RMN (CP/MAS) δ : 367.

4.2.4. $[\text{Cd}(\text{6-MP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**4**)

La preparación del compuesto **4** ya había sido reportada,¹⁴⁸ pero se desarrolló un procedimiento de síntesis alternativo a partir del compuesto **3**. A una suspensión del compuesto **3** (0.100 g, 0.178 mmol) en 50 mL de agua se le añade una disolución de HNO_3 4.8 M hasta que el pH se ajusta a 4. La mezcla se agita durante 24 h a 20 °C, formándose un precipitado amarillo que se filtra y se lava con agua y etanol y se seca al aire (0.051 g, 63 % de rendimiento).

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CdN}_8\text{O}_2\text{S}_2$: C, 26.65 (26.66); H, 2.24 (2.25); N, 24.86 (25.00); S, 14.22 (13.98).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3089 (fuerte), 2819 (fuerte), 2760 (fuerte), 1607 (fuerte), 1578 (fuerte), 1432 (media), 1412 (fuerte), 1384 (fuerte), 1333 (muy fuerte), 1216 (fuerte), 948 (media), 860 (media), 648 (media), 600 (media).

^1H RMN (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 13.80 (singlete, 1H, N(9)H), 8.40 (singlete, 1H, H(2)), 8.21 (singlete, 1H, H(8)).

^{113}Cd RMN (CP/MAS) δ : 313.

¹⁴⁸ Dubler E.; Gyr E. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 8, 1466-1473

4.2.5. $\text{Cu}_4(6\text{-TGH}^+)_4\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

Este compuesto se prepara agitando a temperatura ambiente 6-TG (0.050 g, 0.3 mmol) con $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.2 g, 1.2 mmol) en 2 mL de agua y 2 mL de HCl al 35 % durante 24 h. Se filtra y se lava con agua y metanol. Se deja secar. Se obtienen 0.090 g (0.072 mmol, 96 % rendimiento). Se obtienen cristales adecuados para el estudio por difracción de rayos X por reacción de una disolución de 0.020 g de 6-TG y 0.020 g de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de HCl al 18 % durante 7 días a temperatura ambiente.

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_{20}\text{N}_{20}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8\text{O}_2$: C, 19.26 (18.65); H, 2.26 (2.58); N, 22.47 () S, 10.28 (10.40).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3410 (media), 3078 (media), 1601 (muy fuerte), 1230 (fuerte), 831 (media).

^1H RMN (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 12.56 (singlete, 1H), 8.80 (singlete, 1H), 7.00 (singlete, 2H).

4.2.6. Síntesis de $\text{Ni}_2(\text{RCSS})_4$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (6), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ (7), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ (8) y C_6H_{11} (9))

Se añade gota a gota una disolución del correspondiente ditiocácido disuelto en etanol sobre el NiCl_2 disuelto en el mismo disolvente, y se deja agitar 30 min. a 20 °C. Se forma un sólido microcristalino que se centrifuga y lava con etanol. Estos compuestos se obtienen con rendimientos del 68 (6), 42 (7), 73 (8) y 65 (9) %.

Se obtuvieron cristales del compuesto 7 con el tamaño adecuado para su estudio por DRX repitiendo la reacción mediante difusión lenta de los reactivos en un tubo de ensayo. El compuesto 9 se consiguió recrystalizar en CH_2Cl_2 .

Caracterización de $\text{Ni}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS}]_4$ (6)

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{S}_8\text{Ni}_2$: C, 36.93 (36.47); H, 5.58 (5.60); S, 39.44 (39.35).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3434 (media), 2952 (fuerte), 1154 (media), 1001 (muy fuerte).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.66 (doblete, 2H), 2.09 (multiplete, 1H), 0.86 (doblete, 6H).

Caracterización de Ni₂[CH₃(CH₂)₃CSS]₄ (7)

Análisis elemental calculado (experimental) para C₂₀H₃₆S₈Ni₂: C, 36.93 (35.56); H, 5.58 (5.42); S, 39.44 (37.80).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 2952 (fuerte), 2929 (fuerte), 1417 (media), 1146 (media), 1004 (muy fuerte).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.83 (triplete, 2H), 1.63 (multiplete, 2H), 1.27 (multiplete, 2H), 0.85 (multiplete, 3H).

Caracterización de Ni₂[CH₃(CH₂)₄CSS]₄ (8)

Análisis elemental calculado (experimental) para C₂₄H₄₄S₈Ni₂: C, 40.80 (40.85); H, 6.27 (6.27); S, 36.30 (35.72).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3440 (fuerte), 2923 (muy fuerte), 1453 (fuerte), 928 (fuerte).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.81 (triplete, 2H), 2.65 (multiplete, 2H), 1.68 (multiplete, 2H), 1.32 (multiplete, 2H), 0.89 (multiplete, 3H).

Caracterización de Ni₂(C₆H₁₁CSS)₄ (9)

Análisis elemental calculado (experimental) para C₂₈H₄₄S₈Ni₂: C, 44.57 (44.69); H, 5.88 (5.86); S, 33.99 (33.79).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 2925 (muy fuerte), 2848 (fuerte), 1444 (media), 1013 (media), 991 (media).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.91 (multiplete, 1H), 1.91 (multiplete, 2H), 1.76 (multiplete, 2H), 1.64 (multiplete, 2H), 1.47 (multiplete, 2H), 1.21 (multiplete, 2H).

4.2.7. Síntesis de Pd₂(RCSS)₄ (R= (CH₃)₂CHCH₂ (10), CH₃(CH₂)₃ (11), CH₃(CH₂)₄ (12) y C₆H₁₁ (13))

Se agita vigorosamente a temperatura ambiente una mezcla de K₂PdCl₄ y el ditióácido correspondiente durante 4 días en éter dietílico. En el caso de los compuestos **10** y **11** se forma un precipitado negro que es filtrado, lavado con éter y redissuelto en CH₂Cl₂ para obtener después de 3 días a 4° C el producto deseado. Para los compuestos **12** y **13** después de filtrar se guardan las aguas

madres a 4° C, obteniéndose un sólido cristalino que es filtrado y lavado con acetona. Estos compuestos fueron conseguidos con unos rendimientos del 56, 25, 24 y 12% respectivamente.

Caracterización de $Pd_2[(CH_3)_2CHCH_2CSS]_4$ (10)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pd_2$: C, 32.20 (31.88); H, 4.86 (4.92); S, 34.39 (33.76).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2952 (fuerte), 1459 (media), 1154 (fuerte), 1002 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.86 (doblete, 2H), 2.23 (multiplete, 1H), 0.95 (doblete, 6H).

Caracterización de $Pd_2[CH_3(CH_2)_3CSS]_4$ (11)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pd_2$: C, 32.20 (31.80); H, 4.86 (4.87); S, 34.39 (33.79).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3433 (media), 2951 (fuerte), 1145 (fuerte), 1007 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.02 (triplete, 2H), 1.77 (multiplete, 2H), 1.39 (multiplete, 2H), 0.91 (triplete, 3H).

Caracterización de $Pd_2[CH_3(CH_2)_4CSS]_4$ (12)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{24}H_{44}S_8Pd_2$: C, 35.94 (35.64); H, 5.53 (5.57); S, 31.98 (31.82).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3431 (media), 2928 (muy fuerte), 1146 (fuerte), 1026 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.80 (triplete, 2H), 1.80 (multiplete, 2H), 1.33 (multiplete, 4H), 1.33 (triplete, 3H).

Caracterización de $Pd_2(C_6H_{11}CSS)_4$ (13)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{28}H_{44}S_8Pd_2$: C, 39.56 (36.83); H, 5.21 (4.98); S, 30.18 (34.40).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3435 (muy fuerte), 2926 (media), 1632 (media), 1444 (media).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.79 (multiplete, 1H), 2.05 (multiplete, 4H), 1.82 (multiplete, 4H), 1.34 (multiplete, 6H).

4.2.8. Síntesis de $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ (**14**)

El compuesto **14** ya había sido descrito anteriormente¹⁴⁹ pero se consiguieron desarrollar dos nuevos métodos de síntesis que conducen a la formación de un nuevo polimorfo.

Procedimiento (a). Se introducen en un “shlenk” el K_2PtCl_4 (0.1 g, 0.241 mmol) y el CH_3COSH (10 mL, 0.134 mol) en atmósfera inerte. Se sonica durante 3 horas y media a 640 W. La disolución se vuelve pardo-grisácea. Se lleva a sequedad. Se extrae con *n*-hexano (5 mL, 2 veces) y se seca a vacío. Se disuelve el residuo en diclorometano y se filtra con celita. Se deja cristalizando a temperatura ambiente. Al cabo de varios días aparecen unos cristales rojos muy oscuros adecuados para su estudio por DRX (0.002 g, 2 % rendimiento).

Procedimiento (b). Se añaden 2 mL de CH_3COSH a 10 mL de una disolución 2 M y se calienta a 70° C bajo agitación constante durante 1 hora. Se añaden 0.1 g (0.241 mmol) de K_2PtCl_4 disuelto en 1 mL de H_2O . Se lleva a sequedad con un rotavapor. Se hacen 3 lavados del sólido seco obtenido con 10 mL de CH_2Cl_2 cada vez. Se filtra la disolución resultante y se deja cristalizando al aire. Al cabo de un par de días, el disolvente se ha evaporado y aparecen unos cristales alargados, que se filtran y lavan con acetona, dejándolos secar al aire (0.005 g, 6 % rendimiento).

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_8\text{Pt}_2$: C, 12.73 (12.40); H, 1.60 (1.53); S, 33.98 (34.13).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1174 (muy fuerte), 900 (muy fuerte).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.60 (singlete, 3H).

¹⁴⁹ Bellitto, C.; Flamini, A.; Piovesana, O.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3632-3636.

4.2.9. Síntesis de $Pt_2(RCSS)_4$ ($R = (CH_3)_2CHCH_2$ (15**), $CH_3(CH_2)_3$ (**16**), $CH_3(CH_2)_4$ (**17**) y C_6H_{11} (**18**))**

Se refluje una disolución de $PtCl_2(NCPh)_2$ en tolueno con el correspondiente ditióácido durante 2 h bajo atmósfera de Ar. Posteriormente se reduce el volumen de la disolución a la mitad, eliminando disolvente a vacío, y se añade *n*-hexano para ayudar a la precipitación. Después de 24 h a 4 °C se forman cristales, con el tamaño adecuado para su estudio por DRX, que son filtrados, lavados con *n*-hexano y secados al aire. Los rendimientos obtenidos son del 77 (**15**), 67 (**16**), 54 (**17**) y 80 (**18**) %.

*Caracterización de $Pt_2[(CH_3)_2CHCH_2CSS]_4$ (**15**)*

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pt_2$: C, 26.02 (26.55); H, 3.93 (3.92); S, 27.78 (27.16).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3432 (media), 2952 (fuerte), 1155 (fuerte), 1003 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.68 (doblete, 2H), 2.25 (multiplete, 1H), 0.98 (doblete, 6H).

*Caracterización de $Pt_2[CH_3(CH_2)_3CSS]_4$ (**16**)*

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pt_2$: C, 26.02 (25.51); H, 3.93 (4.04); S, 27.79 (26.34).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2951 (muy fuerte), 2928 (muy fuerte), 1146 (fuerte), 1009 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.86 (multiplete, 2H), 1.79 (multiplete, 2H), 1.43 (multiplete, 2H), 0.92 (multiplete, 3H).

*Caracterización de $Pt_2[CH_3(CH_2)_4CSS]_4$ (**17**)*

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{24}H_{44}S_8Pt_2$: C, 29.43 (29.68); H, 4.52 (4.54); S, 26.19 (25.56).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2954 (muy fuerte), 2924 (muy fuerte), 2855 (fuerte), 1455 (media), 942 (media).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.85 (triplete, 2H), 1.82 (multiplete, 2H), 1.35 (multiplete, 4H), 0.89 (multiplete, 3H).

Caracterización de $Pt_2(C_6H_{11}CSS)_4$ (18**)**

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{28}H_{44}S_8Pt_2$: C, 32.73 (32.59); H, 4.32 (4.35); S, 24.97 (24.02).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3443 (débil), 2925 (muy fuerte), 2846 (fuerte), 2360 (débil), 1439 (fuerte), 1018 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.01 (multiplete, 1H), 1.99 (multiplete, 2H), 1.81 (multiplete, 2H), 1.73 (multiplete, 2H), 1.57 (multiplete, 2H), 1.27 (multiplete, 2H).

4.2.10. *trans*-Pt(CH₃CSSS)₂ (19**)**

Una mezcla de K_2PtCl_4 (0.4 g, 0.96 mmol) y CH_3CSSH (0.630 g, 6.84 mmol) en tolueno (26 mL) es agitada durante 15 h a reflujo bajo atmósfera de Ar. La suspensión resultante se filtra con celita. Se elimina parte del disolvente a vacío y mantiene a 4° C. Los cristales marrones formados tras 24 h son adecuados para su estudio por DRX. Se filtran, se lavan con tolueno y se secan al aire (0.070 g, 17 % de rendimiento).

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_4H_6S_6Pt$: C, 10.88 (11.40); H, 1.37 (1.53); S, 43.57 (43.13).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2923 (débil), 1161 (muy fuerte), 891 (muy fuerte), 500 (débil).

^{13}C RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 218.9 (singlete, cuaternario), 26.8 (singlete, CH_3).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.59 (singlete, 3H).

4.2.11. $[Pt_2\{CH_3(CH_2)_4CSS\}_4I]_n$ (20**)**

La síntesis del compuesto **20** había sido previamente reportada¹⁵⁰ pero no se había conseguido resolver su estructura cristalina. Para obtenerlo se prepara una disolución del compuesto **17** (0.085 g, 0.0837 mmol) en 6 mL de tolueno a reflujo bajo atmósfera de Ar. Se disuelve el I_2 (0.011 g, 0.0418 mmol) en 1 mL de tolueno y se añade sobre la disolución anterior gota a gota. Se elimina a

¹⁵⁰ Tanaka, H; Kuroda, S.; Yamashita, T.; Mitsumi, M.; Toriumi, K. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 24, 245102/1-245102/12.

vacío aproximadamente la mitad del disolvente y se añaden 4 mL de *n*-hexano. Dejando la disolución durante 24 h a 4 °C, se obtienen cristales morados de tamaño adecuado para su estudio por DRX. Los cristales son filtrados, lavados con *n*-hexano frío y secados a vacío (0.040 g, 43 %).

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{24}H_{44}S_8Pt_2I$: C, 26.05 (25.91); H, 4 (3.87); S, 23.19 (22.73).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2922 (muy fuerte), 2361 (fuerte), 1636 (fuerte), 1449 (fuerte), 1081 (media).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.81 (multiplete, 2H), 1.87 (multiplete, 2H), 1.36 (multiplete, 4H), 0.91 (multiplete, 3H).

4.2.12. Síntesis de $Pt_2(RCSS)_4I_2$ ($R = (CH_3)_2CHCH_2$ (**21**), $CH_3(CH_2)_3$ (**22**), $CH_3(CH_2)_4$ (**23**) y C_6H_{11} (**24**))

Para sintetizar los compuestos $Pt_2(RCSS)_4I_2$ es necesario oxidar estequiométricamente los compuestos $Pt_2(RCSS)_4$ con I_2 , empleando tolueno como disolvente y calentando a reflujo durante 30 min. La precipitación de los compuestos formados se consigue eliminando parcialmente disolvente a vacío, añadiendo *n*-hexano y manteniendo la disolución a 4 °C. Los cristales de color morado oscuro que se forman después de 24 h son filtrados, lavados con acetona y secados al aire. En los casos de los compuestos **21** y **24** son adecuados para su estudio por DRX. Se obtienen con un rendimiento del 42 (**21**), 82 (**22**), 59 (**23**) y 60 (**24**) %.

Caracterización de $Pt_2[(CH_3)_2CHCH_2CSS]_4I_2$ (**21**)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pt_2I_2$: C, 20.40 (20.04); H, 3.08 (3.02); S, 21.79 (21.35).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3433 (muy fuerte), 2954 (muy fuerte), 1460 (fuerte), 1156 (fuerte), 1005 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.68 (doblete, 2H), 2.29 (multiplete, H), 1.01 (doblete, 6H).

Caracterización de $Pt_2[CH_3(CH_2)_3CSS]_4I_2$ (**22**)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pt_2I_2$: C, 20.41 (19.52); H, 3.08 (3.14); S, 21.79 (21.29).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3435 (media), 2954 (muy fuerte), 1463 (media), 999 (media).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.83 (triplete, 2H), 1.86 (multiplete, 2H), 1.45 (multiplete, 2H), 0.96 (triplete, 3H).

Caracterización de $Pt_2[CH_3(CH_2)_4CSS]_4I_2$ (23)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{24}H_{44}S_8Pt_2I_2$: C, 23.37 (23.41); H, 3.59 (3.63); S, 20.80 (21.23).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3418 (fuerte), 2923 (muy fuerte), 1083 (muy fuerte), 800 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.84 (cuartete, 2H), 1.87 (multiplete, 2H), 1.37 (multiplete, 4H), 0.91 (multiplete, 3H).

Caracterización de $Pt_2(C_6H_{11}CSS)_4I_2$ (24)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{28}H_{44}S_8Pt_2I$: C, 26.25 (26.86); H, 3.46 (3.72); S, 20.02 (19.06).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3443 (débil), 2923 (muy fuerte), 2848 (fuerte), 1442 (fuerte), 1020 (fuerte), 971 (fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.8 (multiplete, 1H), 2.0 (multiplete, 2H), 1.8 (multiplete, 2H), 1.7 (multiplete, 2H), 1.5 (multiplete, 2H), 1.2 (multiplete, 2H).

4.2.13. Síntesis de $Pt_2(RCSS)_4Br_2$ ($R = (CH_3)_2CHCH_2$ (25), $CH_3(CH_2)_3$ (26), $CH_3(CH_2)_4$ (27) y C_6H_{11} (28))

La síntesis de los compuestos $Pt_2(RCSS)_4Br_2$ requiere de la oxidación de los precursores $Pt_2(RCSS)_4$ con Br_2 , empleando tolueno como disolvente. Después de 2 h de agitación a 60 °C se obtiene el producto final eliminando parte del disolvente a vacío, hasta que precipita un sólido rojo que es filtrado y lavado con acetona. Se obtienen cristales adecuados para su estudio por DRX de todos ellos por recristalización en CH_2Cl_2 . Se lograron rendimientos del 51 (25), 77 (26), 48 (27) y 63 (28) %.

Caracterización de $Pt_2[(CH_3)_2CHCH_2CSS]_4Br_2$ (25)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pt_2Br_2$: C, 22.18 (22.50); H, 3.35 (3.47); S, 23.68 (23.04).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2955 (muy fuerte), 1460 (fuerte), 1085 (fuerte), 1010 (muy fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.77 (doblete, 2H), 2.29 (multiplete, 1H), 1.03 (doblete, 6H).

Caracterización de $Pt_2[CH_3(CH_2)_3CSS]_4Br_2$ (26)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{20}H_{36}S_8Pt_2Br_2$: C, 22.18 (22.47); H, 3.35 (3.50); S, 23.68 (22.45).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3434 (muy fuerte), 2952 (muy fuerte), 1459 (fuerte), 1012 (fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.93 (triplete, 2H), 1.85 (multiplete, 2H), 1.43 (multiplete, 2H), 0.94 (triplete, 3H).

Caracterización de $Pt_2[CH_3(CH_2)_4CSS]_4Br_2$ (27)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{24}H_{44}S_8Pt_2Br_2$: C, 25.30 (24.80); H, 3.89 (3.76); S, 22.52 (22.0).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3437 (media), 2925 (muy fuerte), 1451 (fuerte), 1030 (fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.92 (triplete, 2H), 1.87 (multiplete, 2H), 1.36 (multiplete, 4H), 0.90 (triplete, 3H).

Caracterización de $Pt_2[C_6H_{11}CSS]_4Br_2$ (28)

Análisis elemental calculado (experimental) para $C_{24}H_{44}S_8Pt_2Br_2$: C, 28.33 (27.53); H, 3.76 (3.76); S, 20.80 (20.80).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2927 (muy fuerte), 2850 (muy fuerte), 1443 (fuerte), 973 (fuerte).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.99 (multiplete, 1H), 1.99 (doblete, 2H), 1.83 (doblete, 2H), 1.65 (multiplete, 2H), 1.28 (multiplete, 4H).

4.2.14. $[\text{Au}\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}\}]_n$ (29)

Se disuelven 0.010 g de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (0.0347 mmol) en 2 mL de etanol. Se añade a ésta disolución otra de 0.010 g de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSSH}$ (0.0674 mmol) en 2 mL de etanol. Se calienta a 50 °C bajo agitación constante durante 1 h. Al enfriar precipitan unos cristales rojos que se lavan con etanol. Se obtienen 0.010 g (0.029 mmol, 57 %). Se obtienen cristales adecuados para su estudio por DRX recrystalizando en CH_2Cl_2 .

Análisis elemental calculado (experimental) para $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_2\text{Au}$: C, 20.93 (20.15); H, 3.22 (3.15); S, 18.63 (17.86).

Bandas de IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2924 (muy fuerte), 2853 (muy fuerte), 1462 (media), 1377 (débil).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.04 (doblete, 2H), 1.85 (doblete, 2H), 1.37 (multiplete, 4H), 0.91 (multiplete, 3H).

4.3. Difracción de Rayos X

Los estudios cristalográficos de los diferentes compuestos se han realizado en distintos equipos:

(i) Los compuestos **1**, **2**, **3**, **7** y **19** se midieron con un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD200/ Broker SMART CCD-based (radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) a 100 K mientras que los compuestos **5**, **15**, **16**, **21**, **25**, **26**, **27** y **28** se midieron con un difractómetro Bruker Kappa APEX II CCD (radiación monocromática de $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 100 K. Ambos difractómetros son de la Universidad Autónoma de Madrid.

(ii) Los compuestos **14**, **17**, **18** y **20** se midieron con un difractómetro Xcalibur (radiación monocromática $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 293 K de la Universidad del País Vasco.

(iii) Los compuestos **9** y **24** se midieron en la Universidad de Zurich, Suiza.

(iv) El compuesto **29** se midió en la Universidad de Dortmund, Alemania.

4.3.1. Compuestos de Cd(II) (1, 2 y 3)

El compuesto **1** es un dímero de Cd en el que hay presentes dos tipos de ligandos 6-MP: (i) uno que actúa como ligando quelato terminal enlazado al Cd(II) a través del N(7) y el S(6); y (ii) otro actuando como ligando puente coordinado al catión metálico a través del S(6) y formando un quelato con el N(7). En la figura 4.1a se puede observar que los centros metálicos presentan índice de coordinación 7 con una geometría irregular que se basa en un plano ecuatorial formado por dos ligandos quelantes 6-MP con dos posiciones ocupadas por dos oxígenos de un nitrato por encima y una posición ocupada por un átomo de azufre de una 6-MP del otro metal por debajo. El átomo de azufre del ligando puente presenta dos distancias de enlace S-Cd diferentes: 2.740(1) Å con el átomo de Cd con el que forma el quelato y 2.998(1) Å con el otro. Los ligandos 6-MP terminal y puente son casi colineales (ángulo diedro 6.69(5)°) pero los nitratos coordinados están significativamente desviados del plano definido por los dos metales y los átomos de azufre de los ligandos puente. Los ligandos 6-MP terminal y puente presentan los N(7) en disposición *cis*.

La estructura tridimensional del cristal se obtiene mediante interacciones electrostáticas entre las unidades dimetálicas catiónicas y los contraiones nitrato, además de una extensa red de enlaces de hidrógeno que se dan entre los ligandos de moléculas adyacentes (figura 4.1b).

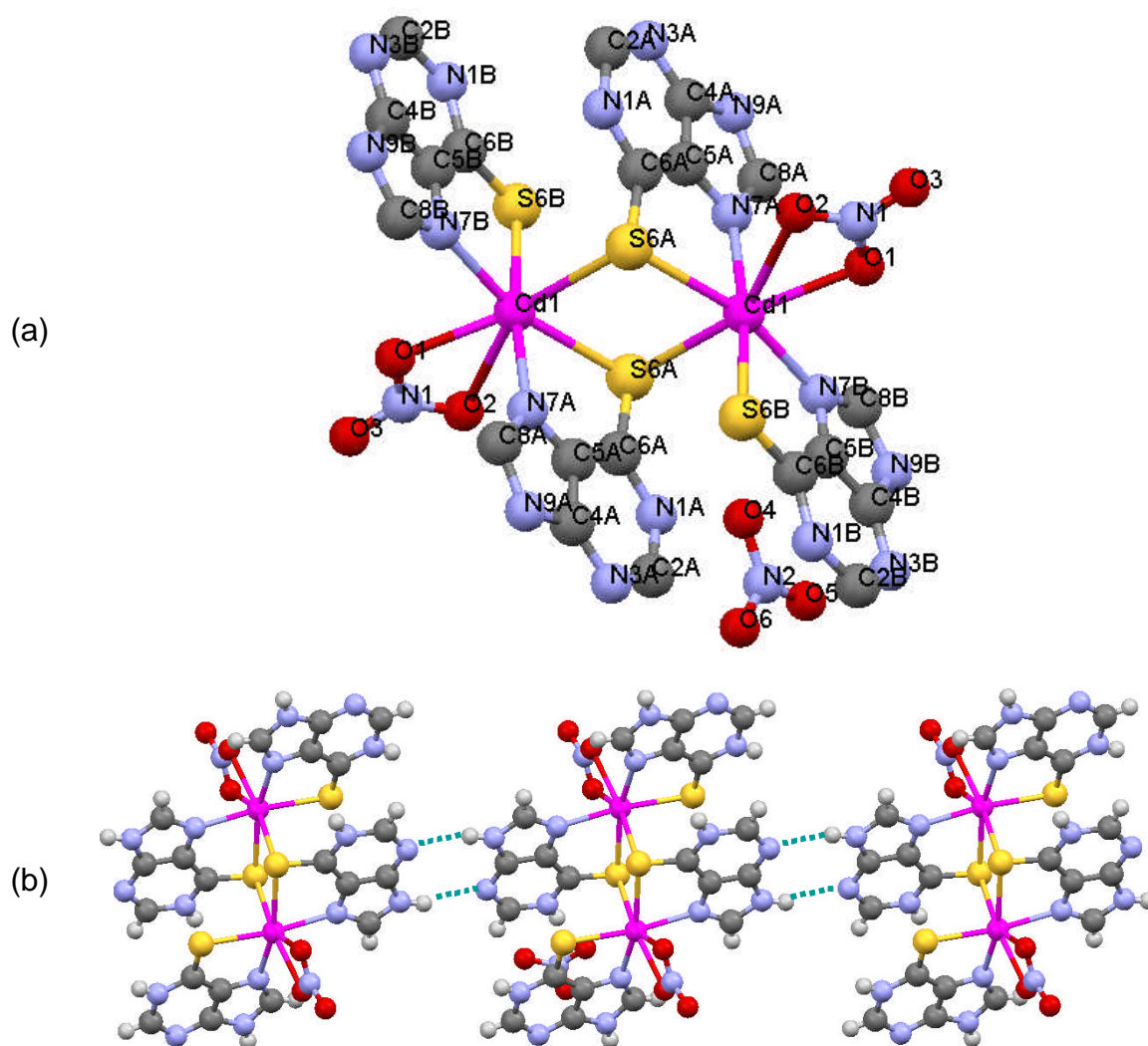


Figura 4.1. (a) Estructura cristalina y (b) empaquetamiento del compuesto (**1**). Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno.

El compuesto **2** consiste en un dímero de Cd donde los centros metálicos están unidos por dos ligandos 6-MP puente (figura 4.2a). La esfera de coordinación de cada metal se completa con un ligando 6-MP quelante y una molécula de agua en un entorno octaédrico para cada centro metálico. Presenta una disposición relativa de los ligandos puente y terminal *trans*.

Estas moléculas están rodeadas de moléculas de agua de cristalización y contraiones nitrato, que son los responsables de la cohesividad del cristal ya que forman un entramado de enlaces de hidrógeno. También se producen enlaces de hidrógeno entre los ligandos y los nitratos (figura 4.2b).

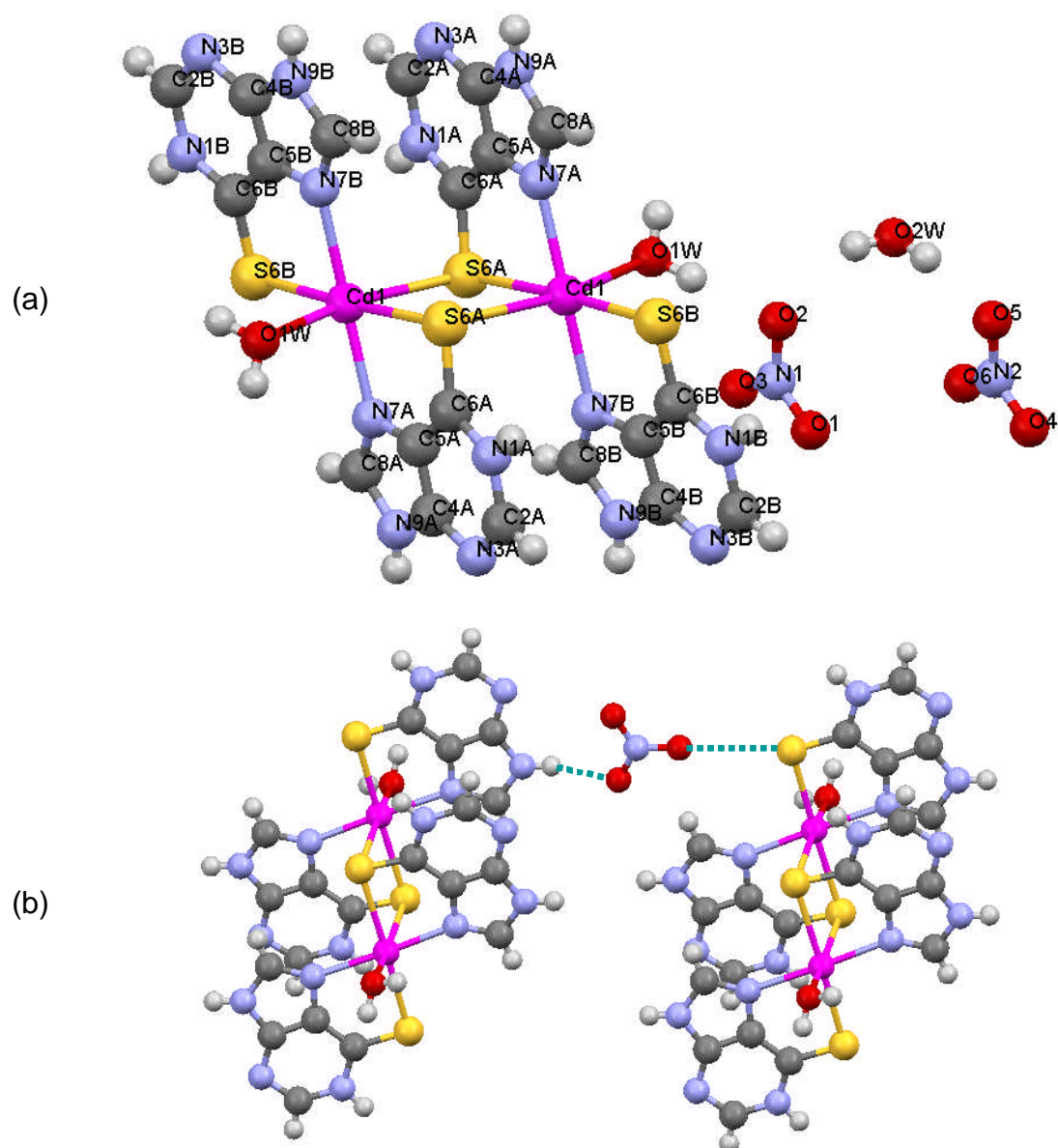


Figura 4.2. (a) Estructura tridimensional y (b) empaquetamiento del $[\text{Cd}_2(6\text{-MP})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno.

En el compuesto **3** es un polianión que neutraliza su carga en estado sólido con el policación $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{2n+}$ (figura 4.3a). La estructura del compuesto **3** consiste en cadenas aniónicas paralelas de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]_n^{2n-}$ y cadenas catiónicas de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{2n+}$ unidas por interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno. El complejo aniónico monodimensional está formado por la repetición de las unidades de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]$, uniéndose las unas a las otras mediante enlaces Cd-S. En este compuesto prevalece la disposición *trans* en las unidades de $[\text{Cd}(\text{6-MP}^{2-})_2]$. El átomo metálico se encuentra desplazado del plano de la 6-MP 0.011(2) Å. La distancia entre los centros metálicos es de 4.139(1) Å. Se produce apilamiento entre los ligandos enfrentados (figura 4.3a) pero no es un apilamiento perfectamente paralelo ya que las bases forman un ángulo diedro de 5.11(6)°. En la figura 4.3b se puede observar la estructura cristalina del compuesto.

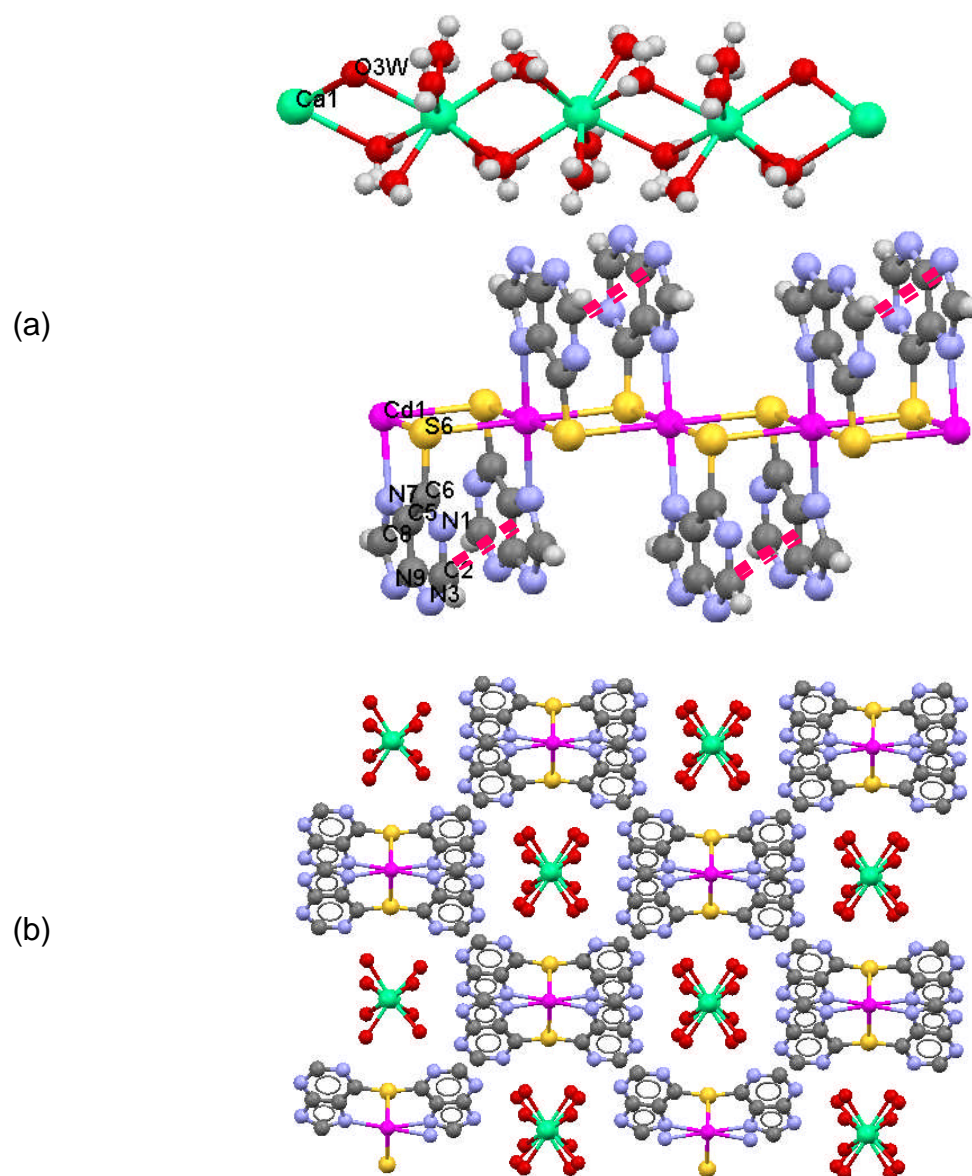


Figura 4.3. (a) Estructura y (b) empaquetamiento del compuesto **3**. Las líneas discontinuas representan el apilamiento entre las bases.

Tabla 4.1. Datos cristalográficos de los compuestos **1**, **2** y **3**.

	1	2	3
Fórmula	C ₂₀ H ₁₆ Cd ₂ N ₂₀ O ₁₂ S ₄	C ₂₀ H ₂₄ Cd ₂ N ₂₀ O ₁₆ S ₄	C ₁₀ H ₁₆ CaCdN ₈ O ₆ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	1081.63	1153.64	560.91
Sistema	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2(1)/n	P -1	C2/c
a (Å)	7.1777(1)	7.294(2)	13.864(2)
b (Å)	10.3363(1)	10.730(3)	16.701(2)
c (Å)	22.9074(3)	12.796(3)	8.278(1)
α (°)	90	110.08(2)	90
β (°)	94.024(1)	95.45(2)	104.27(1)
γ (°)	90	96.82(2)	90
Z	2	1	4
V (Å ³)	1695.33(4)	924.0(4)	1857.6(4)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.119	2.073	2.006
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	13.189	1.477	1.725
F(000)	1064	572	1120
θ (°)	3.87–69.98	2.84–27.09	3.48–30.07
Nº de reflexiones	10585	6724	8008
Reflexiones Independientes	3111	3950	2729
I>2σ(I)			
Parámetros	294	235	153
R ₁	0.0243	0.0606	0.0289
wR ₂	0.0638	0.1418	0.0596
S	1.023	0.819	0.855
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.48–0.31	0.96–0.40	0.82–0.35

Tabla 4.2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los compuestos **1**, **2** y **3**.

1		2		3	
Cd1-N7A	2.319(2)	Cd1-N7A	2.287(6)	Cd1-N7	2.266(2)
Cd1-N7B	2.333(2)	Cd1-N7B	2.339(6)	Cd1-S6	2.741(1)
Cd1-O1	2.435(2)	Cd1-O1W	2.438(6)	Cd1-S6	2.888(1)
Cd1-S6B	2.6367(7)	Cd1-S6B	2.653(2)	S6-Cd1	2.8876(7)
N7A-Cd1-N7B	106.86(7)	N7A-Cd1-N7B	175.5(2)	N7-Cd1-N7	180.0(5)
N7A-Cd1-S6B	171.29(6)	N7A-Cd1-S6B	102.02(17)	N7-Cd1-S6	99.96(5)
N7B-Cd1-S6B	81.67(5)	N7B-Cd1-S6B	81.59(17)	N7-Cd1-S6	80.04(5)
N7B-Cd1-S6A	164.26(6)	N7B-Cd1-S6A	96.34(17)	N7-Cd1-S6	92.33(5)
S6B-Cd1-S6A	91.40(2)	S6B-Cd1-S6A	177.05(8)	S6-Cd1-S6	180.0(5)
N7A-Cd1-S6A	84.01(6)	N7A-Cd1-S6A	84.91(17)	N7-Cd1-S6	87.67(5)
S6B-Cd1-S6A	95.38(2)	S6B-Cd1-S6A	93.55(7)	S6-Cd1-S6	94.65(2)
S6A-Cd1-S6A	82.85(2)	S6A-Cd1-S6A	84.62(7)	S6-Cd1-S6	85.35(2)
Cd1-S6A-Cd1	97.15(2)	Cd1-S6A-Cd1	95.38(7)	Cd1-S6-Cd1	94.65(2)

4.3.2. $\text{Cu}_4(6\text{-TGH}^+)_4\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

El compuesto **5** consiste en un oligómero con cuatro centros metálicos. Por cada molécula de $\text{Cu}_4(6\text{-TG}^+)_4\text{Cl}_8$ hay dos moléculas de agua de hidratación. En la figura 4.4a se puede observar que cada molécula presenta cuatro átomos de cobre con disposición tetraédrica, a los que están unidos 8 ligandos cloruro y 4 ligandos tioguanina protonados en sus posiciones N1 y N9, además de N7. Su estructura neutra se divide en una parte central y una parte terminal simétricamente dispuesta a ambos lados.

En la parte central, dos átomos de cobre (ambos Cu2), situados a una distancia de 3.617 Å están doblemente puenteados por el azufre (S6b) de dos 6-tioguaninas diferentes (aunque simétricamente equivalentes), formando un cuadrado distorsionado, con dos ángulos opuestos de 93.71(7)° (Cu2-S6b-Cu2) y otros dos de 86.29(7)° (S6b-Cu2-S6b). Ambas bases, en disposición cabeza-cola con respecto a este cuadrado, forman un ángulo diedro de aproximadamente 74.4° con el mismo. La distancia de enlace entre Cu2 y S6b es de 2.2495(19) Å. La esfera de coordinación tetraédrica de este Cu2 se completa con dos ligandos cloruro, uno terminal, con una distancia Cu2-Cl4 de 2.2575(18) Å, y un segundo cloruro puente, Cu2-Cl3, a una distancia de 2.420(2) Å, considerablemente superior a la anterior, que evidencia un orden de enlace menor en el ligando cloruro puente Cl3 con respecto al terminal Cl4. En la parte terminal, unida a la central a través del cloruro puente Cl3, presenta un átomo de cobre (Cu1) coordinando a ligandos cloruro terminales (Cl1 y Cl2), además del Cl3, y una tioguanina por su posición S6a. La geometría de Cu1 es también claramente tetraédrica con la siguientes distancias alrededor del átomo de cobre: Cu1-S6a, 2.2457(19) Å; Cu1-Cl1 2.434(2) Å; Cu1-Cl2 2.321(2) Å; Cu1-Cl3 2.4229(19) Å. La distancia Cu-S es prácticamente idéntica en ambos metales, y de nuevo la distancia a los cloruro puente mayor que a los terminales Cl1 y Cl2.

Las tioguaninas se disponen en planos cuasiparalelos. En cuanto a las interacciones por enlaces de hidrógeno, cada tioguanina presenta un doble enlace de hidrógeno con una tioguanina no equivalente a través de sus posiciones N2 y N3. Las distancias son: N2a(H)···N3b, 2.977 Å y N3a···N2b,

3.037 Å. Estas interacciones se repiten en las cuatro tioguaninas del oligómero, formando bandas a lo largo de la dirección 101. Además, las tioguaninas están envueltas en enlaces de hidrógeno intramoleculares, como es el caso de: N1a(H)···Cl1, 3.115 Å; N7a(H)···Cl4 3.047 Å; N1b(H)···Cl3 3.139 Å; y N7b(H)···Cl2 3.133 Å (figura 4.4b).

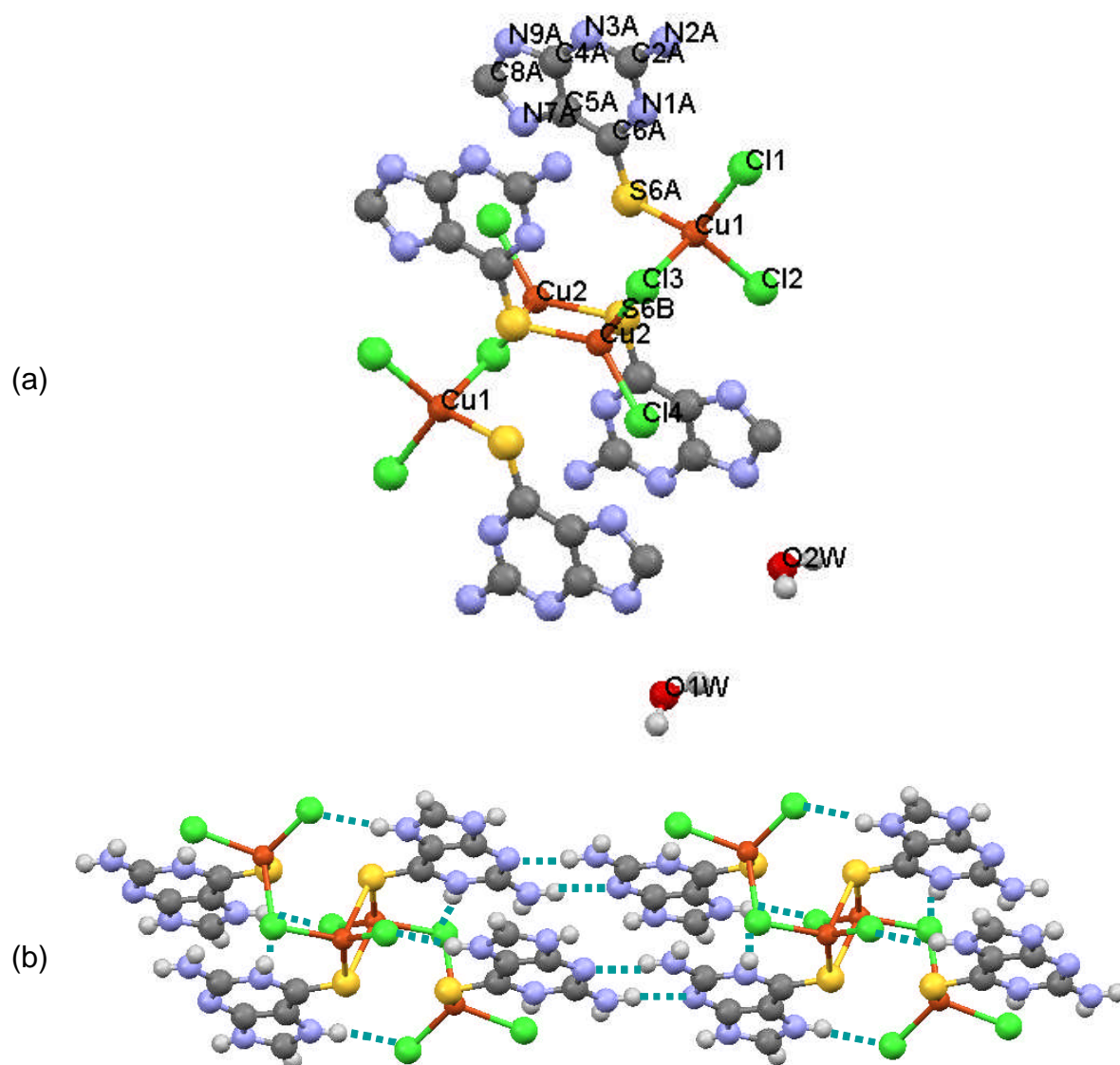


Figura 4.4. (a) Estructura y (b) ordenamiento en estado sólido del $\text{Cu}_4(6\text{-TGH}^+)_4\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) en el que se muestran las moléculas de agua de cristalización. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno inter e intramolecular.

Tabla 4.3. Datos cristalográficos del compuesto **5**.

5	
Compuesto	$\text{Cu}_4(6\text{-TGH}^+)_4\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)
Fórmula	$\text{C}_{20} \text{H}_{32} \text{Cl}_8 \text{Cu}_4 \text{N}_{20} \text{O}_4 \text{S}_4$
Masa molecular (g mol^{-1})	1282.66
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	7.5790(14)
b (Å)	10.729(2)
c (Å)	13.065(3)
α (°)	79.882(7)
β (°)	86.703(8)
γ (°)	77.881(6)
Z	1
V (Å ³)	1022.4(3)
ρ_{calc} (g cm^{-3})	2.083
μ (Mo K α) (mm^{-1})	2.841
F(000)	640
θ (°)	2.31 - 26.02
Nº de reflexiones	3896
Reflexiones independientes	3138
$I > 2\sigma(I)$	
Parámetros	283
R ₁	0.0545
wR ₂	0.1517
S	1.081
$\Delta\rho$ max,min ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.192, -0.799

Tabla 4.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para el compuesto **5**.

5			
Cu1-S6A	2.2457(19)	S6B-Cu2-S6B	86.29(7)
Cu1-Cl2	2.321(2)	Cl4-Cu2-S6B	103.06(7)
Cu1-Cl1	2.434(2)	Cl3-Cu2-S6B	115.42(7)
Cu2-S6B	2.2495(19)	Cu2-Cl3-Cu1	96.59(7)
Cu2-Cl4	2.2575(18)	C6A-N1A-C2A	126.4(6)
Cu2-Cl3	2.420(2)	N2A-C2A-N3A	120.2(7)
Cu2-S6B	2.691(2)	C4A-N3A-C2A	112.8(6)
N1A-C6A	1.361(9)	N9A-C4A-C5A	107.1(6)
C4A-C5A	1.377(10)	N7A-C5A-C6A	133.1(7)
C6A-S6A	1.678(7)	C4A-C5A-C6A	119.5(7)
S6A-Cu1-Cl2	121.55(8)	N1A-C6A-S6A	123.2(5)
S6A-Cu1-Cl3	101.63(7)	C5A-C6A-S6A	125.1(6)
Cl2-Cu1-Cl3	107.22(7)	C6A-S6A-Cu1	108.5(3)
S6A-Cu1-Cl1	114.87(7)	N7A-C8A-N9A	109.3(6)
S6B-Cu2-Cl4	131.24(8)	C6B-S6B-Cu2	109.6(2)

4.3.3. $\text{Ni}_2(\text{RCSS})_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ (7**) y C_6H_{11} (**9**))**

La estructura del compuesto **7** consiste en unidades dimetálicas dispuestas linealmente a lo largo del eje *b*, como se puede apreciar en la figura 4.5b. Los átomos de níquel están puenteados por cuatro ditiocarboxilatos que actúan como ligandos quelato formando un complejo tetrakis de diníquel (figura 4.5a). El níquel tiene un entorno plano cuadrado distorsionado hacia una pirámide de base cuadrada debido a que entre ambos metales se produce una interacción. La distancia entre el níquel y el plano formado por los cuatro átomos de azufre que le rodean es 0.1 Å. La distancia Ni-Ni intramolecular es de 2.527(14) Å. Eso provoca que los ligandos se encuentran desviados de una geometría plano-cuadrada perfecta 23.6°. Las distancias Ni-S están entre 2.2045(9) y 2.2169(10) Å. Los dos átomos de Ni adyacentes se encuentran separados 3.385 Å. Las distancias S-S intermoleculares son de 3.388 Å y 3.394 Å, lo cual implica que son más cortas que la distancia de van der Waals en el azufre (3.60 Å). En la figura 4.5c se muestra el empaquetamiento del compuesto.

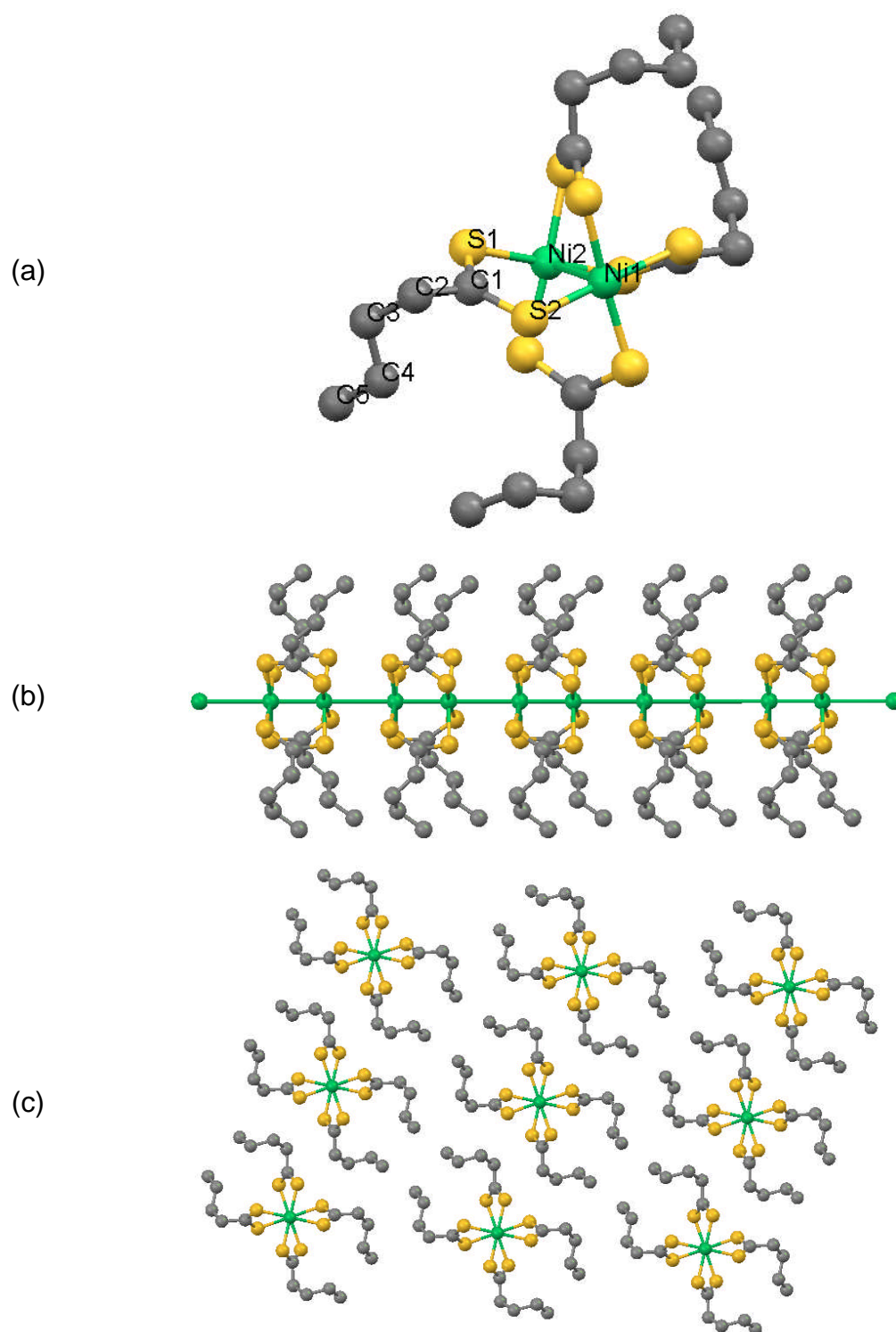


Figura 4.5. (a) Vista del complejo, (b) cadena monodimensional formada y (c) empaquetamiento del $\text{Ni}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS})_4$ (**7**).

En el compuesto **9** los átomos de níquel están coordinados a cuatro ditiociclohexilatos (figura 4.6a). El níquel y tiene un entorno plano cuadrado distorsionado por culpa de la interacción que se produce entre los Ni de cada molécula. La distancia Ni-Ni intramolecular es de 2.5287(6) Å. Los ligandos se encuentran desviados de una geometría plano cuadrada perfecta 21.84°. Las distancias Ni-S oscilan entre 2.2060(10) y 2.2207(11) Å. A diferencia del compuesto **7** las unidades dimetálicas no se encuentran dispuestas linealmente, sino que se encuentran emparejadas. Dentro de cada pareja, cada átomo de Ni presenta contactos cortos con el átomo de S de la otra molécula al que está enfrentado, con una distancia entre ellos de 2.966 Å (figura 4.6a). En la figura 4.6b se muestra el empaquetamiento tridimensional del compuesto.

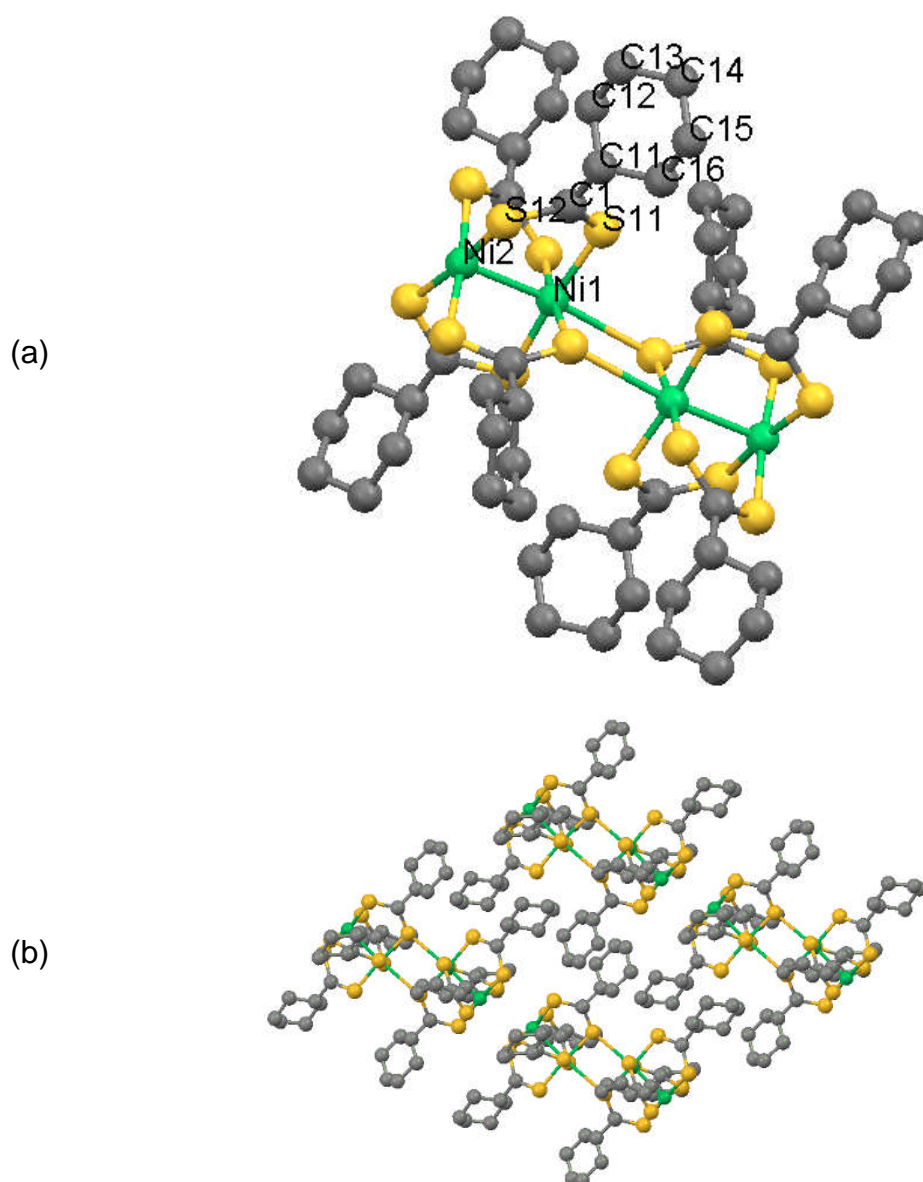


Figura 4.6. (a) Emparejamiento de las unidades dimetálicas y (b) empaquetamiento del $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4$ (**9**).

Tabla 4.5. Datos cristalográficos de los compuestos **7** y **9**.

	7	9
Fórmula	C ₂₀ H ₃₆ Ni ₂ S ₈	C ₂₈ H ₄₄ Ni ₂ S ₈
Masa molecular (g mol ⁻¹)	650.39	754.53
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P-1
a (Å)	26.846(5)	12.0594(11)
b (Å)	5.9119(10)	12.2779(11)
c (Å)	17.754(3)	13.3899(17)
α (°)	90	78.493(9)
β (°)	103.468(7)	70.512(10)
γ (°)	90	62.488(9)
Z	4	2
V (Å ³)	2740.3(8)	1655.2(3)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.576	1.514
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	7.459	1.661
F(000)	1360	792
θ (°)	3.39 - 69.77	2.54 - 27.48
Nº de reflexiones	2475	7198
Reflexiones independientes	1821	4410
I>2σ(I)		
Parámetros	209	345
R ₁	0.0398	0.0447
wR ₂	0.0994	0.0837
S	1.001	0.957
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.738-0.437	0.776, -0.512

Tabla 4.6. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para los compuestos **7** y **9**.

7		9	
Ni1-S4	2.2058(11)	Ni1-S31	2.2086(10)
Ni1-S2	2.2153(11)	Ni1-S11	2.2171(10)
Ni1-Ni2	2.5270(14)	Ni1-Ni2	2.5287(6)
S1-C1	1.674(5)	S11-C1	1.684(3)
N2-N1	3.385(1)	C23-C24	1.462(5)
S2-Ni1-Ni2	87.29(4)	S31-Ni1-Ni2	91.99(3)
S4-Ni1-Ni2	92.71(4)	S41-Ni1-Ni2	93.77(3)
S4-Ni1-S4	174.57(7)	S21-Ni1-S41	174.29(4)
S4-Ni1-S2	90.11(4)	S31-Ni1-S21	91.08(4)
C1-S1-Ni2	107.63(14)	C3-S31-Ni1	109.62(12)
S4-Ni1-S2	89.63(4)	S32-Ni2-S22	89.71(4)
S1-C1-S2	126.0(2)	S12-C1-S11	124.9(2)
C2-C1-S2	117.3(3)	C11-C1-S12	115.8(2)
C1-C2-C3	113.3(4)	C1-C11-C16	114.0(3)

4.3.4. $\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (14**), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (**15**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ (**16**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ (**17**) y C_6H_{11} (**18**))**

El análisis de la estructura cristalina de los compuestos **14**, **16**, **17** y **18** revela la presencia de cadenas monodimensionales basadas en el alineamiento de las entidades diméricas con una corta distancia intra e interdimérica entre los átomos de platino (figuras 4.7b, 4.9b, 4.10b y 4.11b respectivamente). A diferencia de los casos anteriores, en el compuesto **15** los dímeros no se encuentran alineados (figura 4.8b). Del compuesto **15** sólo se ha obtenido una estructura preliminar por culpa de varios desordenes que dificultan su resolución. Las unidades dimetálicas se disponen emparejadas mediante contactos entre sus respectivos átomos de azufre ($\text{S-S} = 3.077 \text{ \AA}$) tal y como se puede apreciar en la figura 4.8b. La distancia intermolecular entre los dos átomos de platinos dentro cada pareja es de 3.317 \AA . En todas las estructuras, las entidades diméricas muestran una disposición de molino de viento con cuatro ligandos ditiocarboxilato puenteando los centros metálicos con una distancia metal-metal en el rango de $2.7366(4)$ - $2.7715(13) \text{ \AA}$ (figuras 4.7a, 4.8a, 4.9a, 4.10a y 4.11a). El entorno de coordinación alrededor de los metales consiste en cuatro átomos de azufre definidos por un plano ecuatorial que se encuentra desviado entre 0.013 y 0.106 \AA . Por encima y por debajo de este plano se encuentran el otro átomo de platino del dímero y el átomo de platino de la molécula adyacente. Los planos PtS_4 se encuentran rotados entre 22.32 y 29.95° con respecto a la disposición eclipsada. Los dímeros están apilados a lo largo del eje c con contactos S-S (distancias más cortas oscilan entre 3.434 - 3.501 \AA). Las distancias Pt-Pt interdiméricas son $3.1375(14)$, $3.1189(4)$, $3.1412(12)$, y $3.3389(17) \text{ \AA}$, respectivamente. Los planos PtS_4 de las entidades adyacentes están rotados entre 27.25 y 44.05° . Estas cadenas se mantienen unidas sólo por interacciones débiles de van der Waals (distancia más corta S-S entre cadenas: 4.68 \AA). En las figuras 4.7c, 4.8c, 4.9c, 4.10c y 4.11c se muestra el empaquetamiento tridimensional de los compuestos.

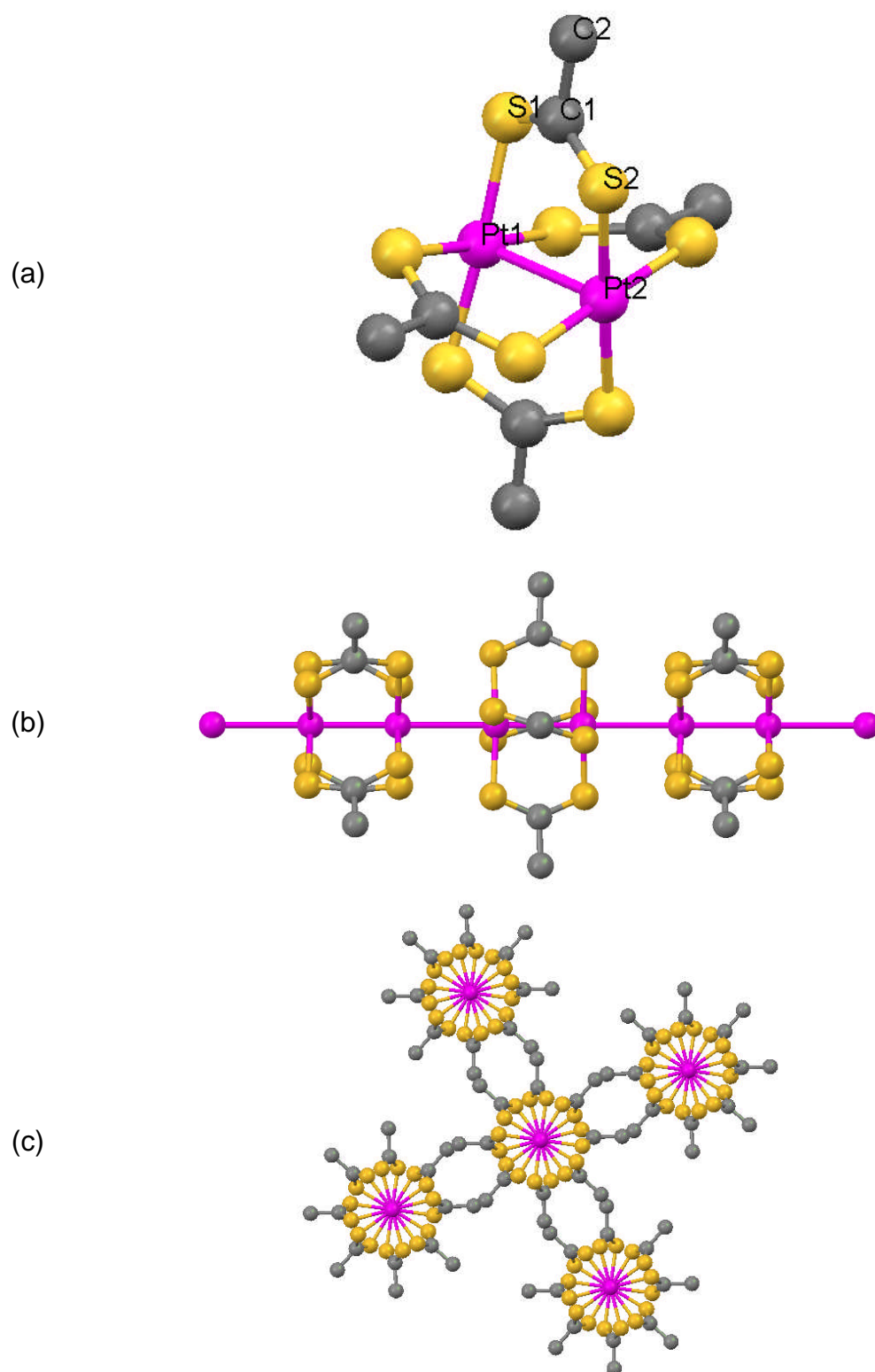


Figura 4.7. (a) Estructura (b) cadena monodimensional formada y (c) empaquetamiento del $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ (**14**).

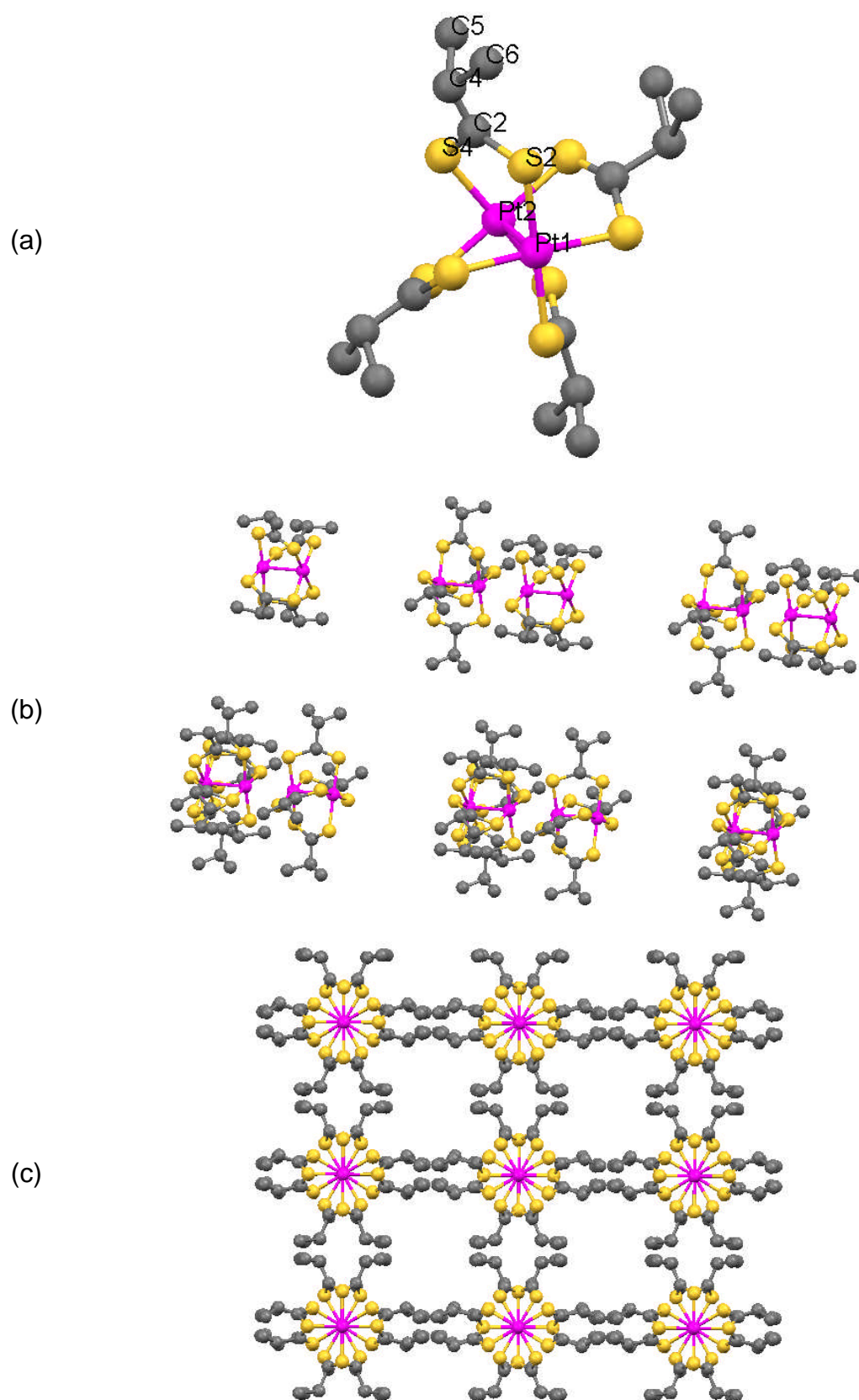


Figura 4.8. (a) Estructura preliminar (b) emparejamiento formado por los complejos y (c) empaquetamiento del $\text{Pt}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS})_4$ (**15**).

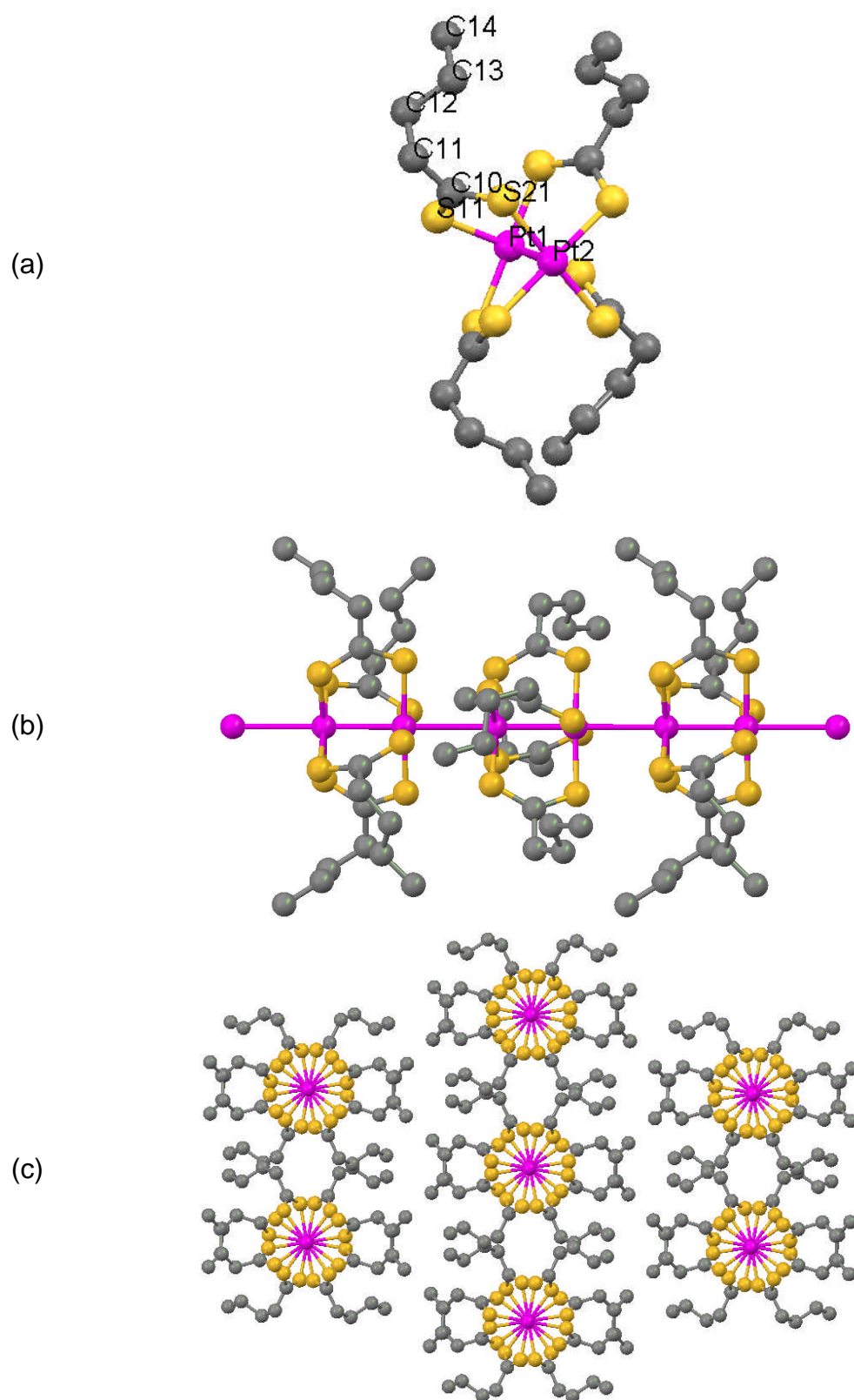


Figura 4.9. (a) Estructura y (b) cadena monodimensional formada y (c) empaquetamiento del $\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS})_4$ (**16**).

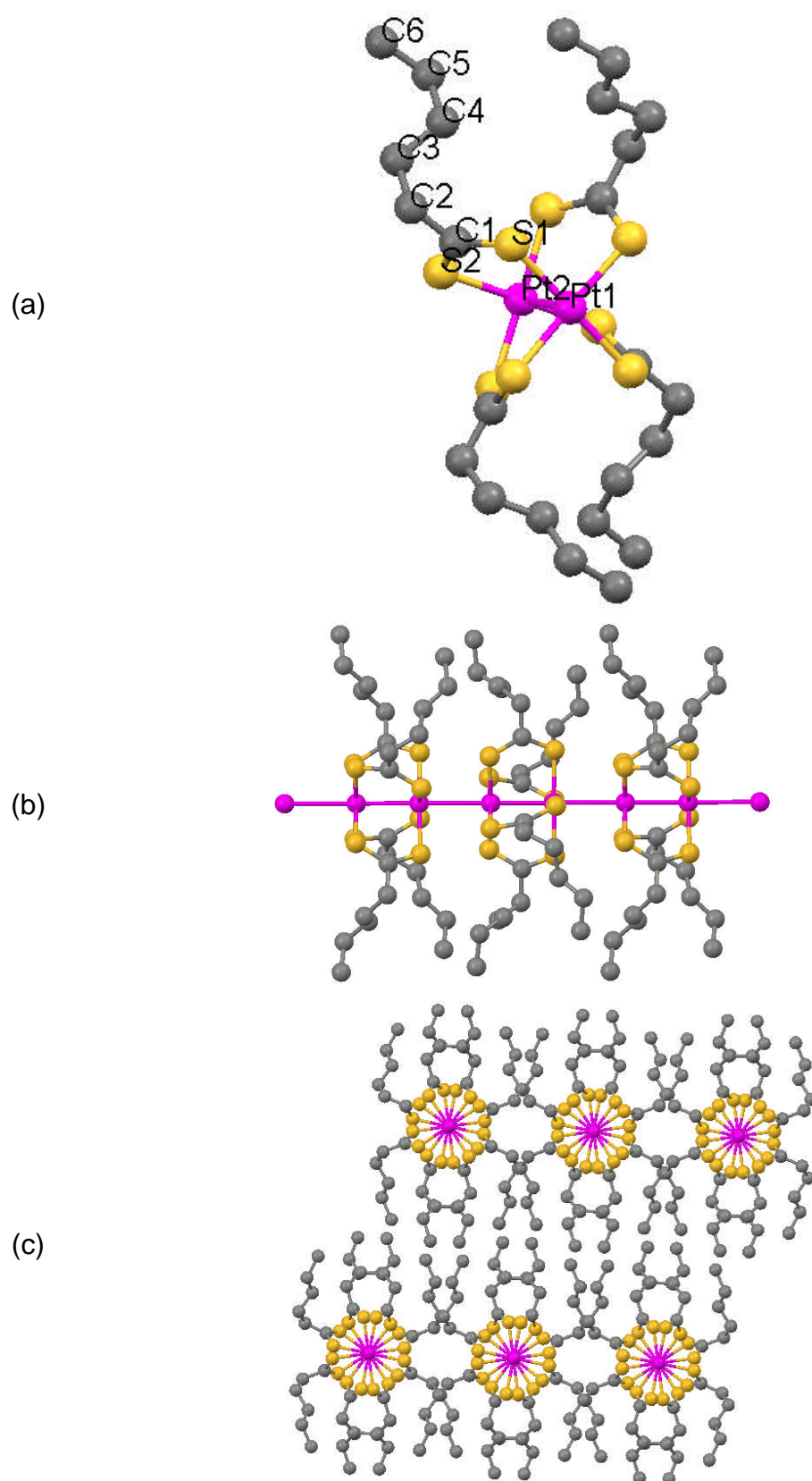


Figura 4.10. (a) Estructura y (b) cadena monodimensional formada y (c) empaquetamiento del por el $\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})_4$ (**17**).

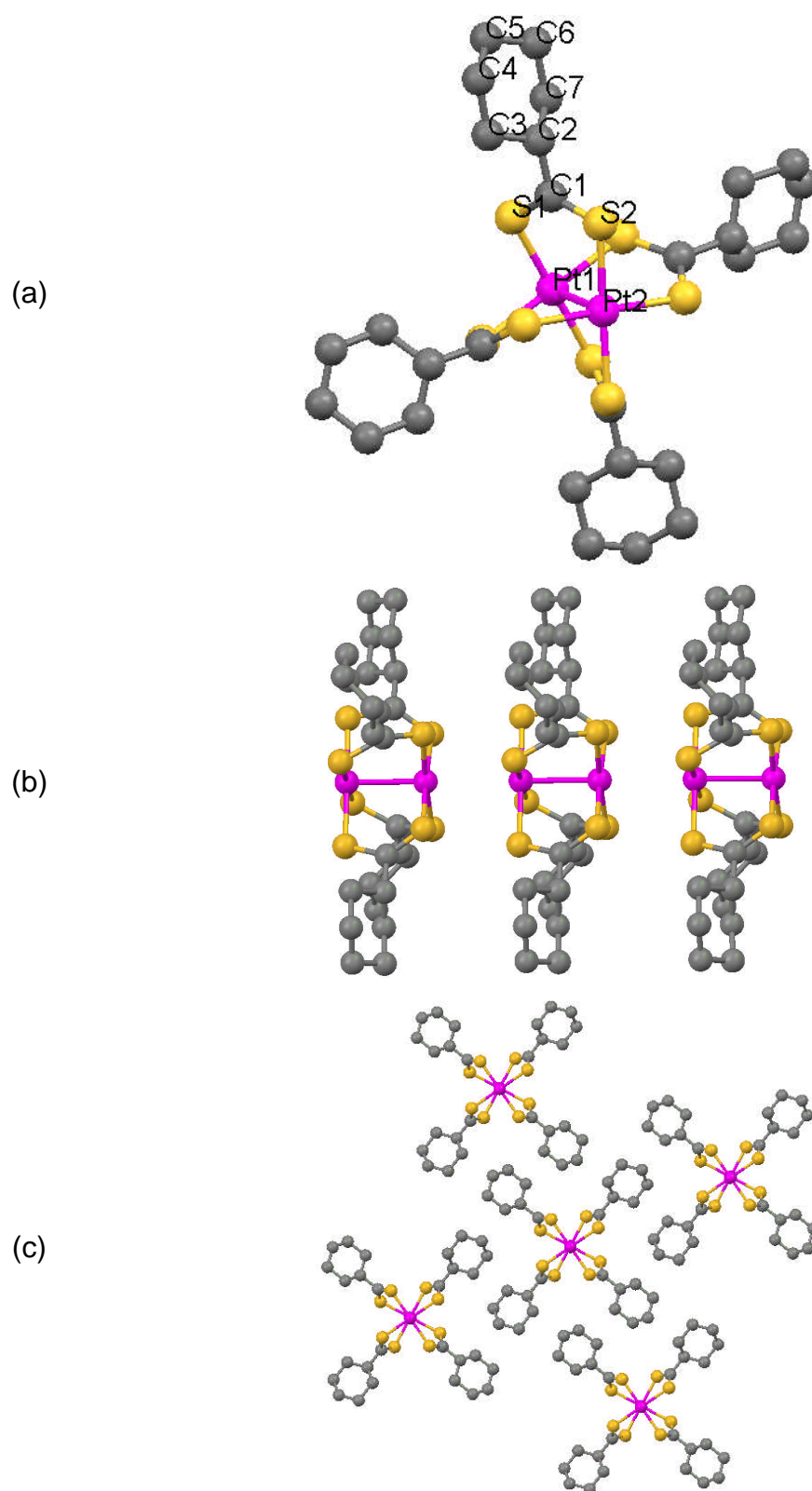


Figura 4.11. (a) Estructura y (b) cadena monodimensional formada y (c) empaquetamiento del $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4$ (**18**).

Tabla 4.7. Datos cristalográficos de los compuestos **14**, **15**, **16**, **17** y **18**.

	14	15	16	17	18
Fórmula	C ₈ H ₁₂ Pt ₂ S ₈	C ₂₀ H ₃₆ Pt ₂ S ₈	C ₂₀ H ₃₆ Pt ₂ S ₈	C ₂₄ H ₄₄ Pt ₂ S ₈	C ₂₈ H ₄₄ Pt ₂ S ₈
Masa molecular (g mol ⁻¹)	754.84	923.15	923.15	979.25	1027.29
Sistema cristalino	Tetragonal	Triclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Tetragonal
Grupo espacial	P4/ncc	P-1	Pccn	Pccn	I4
a (Å)	12.7130(6)	10.4550	26.494(3)	29.2372(6)	16.927(6)
b (Å)	12.7130(6)	14.7746	9.1068(7)	9.2360(2)	16.927(6)
c (Å)	11.8180(10)	14.7795	11.7111(10)	11.7694(3)	6.0850(12)
α (°)	90	103.9364	90	90	90
β (°)	90	100.3707	90	90	90
γ (°)	90	100.2221	90	90	90
Z	4	4	4	4	2
V (Å ³)	1910.0(2)	4238.3(8)	2825.7(4)	3178.15(12)	1743.5(9)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.625	1.954	2.170	2.047	992
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	15.488	10.479	10.491	21.238	8.512
F(000)	1376	440	1760	1888	992
θ (°)	3.20 - 28.09	1.46 - 28.73	2.94 - 30.54	5.02 - 71.02	2.41 - 28.50
Nº de reflexiones	1167	5552	4318	2987	951
Reflexiones independientes	429	2040	3175	1997	564
I>2σ(I)					
Parámetros	44	211	137	155	70
R ₁	0.0480	0.0833	0.0319	0.0453	0.039
wR ₂	0.1408	0.2549	0.0893	0.1282	0.049
S	0.836	1.296	1.084	1.034	1.052
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	2.101-1.302	5.576-9.717	4.374-6.057	1.622-1.647	1.091-1.833

Tabla 4.8. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para los compuestos **14**, **15**, y **16**.

14		15 (preliminar)		16	
Pt1-Pt2	2.7715(13)	Pt1-Pt2	2.7500	Pt1-Pt2a	2.7366(4)
Pt1-Pt2a	3.1375(14)	-	-	Pt1-Pt2b	3.1189(4)
Pt1-S1	2.318(5)	Pt1-S2	2.3100	Pt1-S11	2.3142(12)
S1-C1	1.666(18)	S5-C3	1.5322	S11-C10	1.688(5)
C1-C2	1.55(2)	C11-C12	1.5704	C11-C12	1.531(7)
S1-Pt1-S1b	175.6(2)	S3-Pt1-S1	174.06	S11-Pt1-S11	176.87(5)
S2-Pt2-S2c	89.973(5)	S1-Pt1-S6	89.29	S11-Pt1-S12	90.35(4)
C1-S2-Pt2	108.4(6)	C11-S1-Pt1	105.12	C10-S11-Pt1	108.61(16)
S2-C1-S1	133.6(12)	S1-C11-S7	128.67	S21-C10-S11	128.6(3)
C2-C1-S2	112.1(13)	C12-C11-S1	121.92	C11-C10-S11	115.2(3)
Pt2-Pt1-Pt2	180.0	-	-	Pt1-Pt2-Pt1	180

Tabla 4.9. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para los compuestos **17** y **18**.

17		18	
Pt1-Pt2	2.7454(11)	Pt1-Pt2	2.7461(12)
Pt1-Pt2a	3.1412(12)	Pt1-Pt2a	3.3389(17)
Pt1-S11	2.317(4)	Pt1-S1	2.313(3)
Pt2-S2	2.318(4)	Pt2-S2	2.310(3)
S1-Pt1-S1b	177.63(15)	S1-Pt1-S1b	179.4(2)
S11-Pt1-S11b	176.83(15)	S2-Pt2-S2b	176.6(2)
S1-Pt1-S11	89.60(13)	S1-Pt1-S1c	89.998(2)
S2-Pt2-S12	89.67(14)	S2-Pt2-S2c	89.948(7)
S1-Pt1-S11b	90.33(13)	S1-Pt1-Pt2	90.31(12)
S11-Pt1-Pt2	91.59(7)	S2-Pt2-Pt1	91.72(12)
S1-Pt1-Pt2a	88.41(7)	S1-Pt1-Pt2a	89.69(13)
S2-Pt2-Pt1c	88.50(8)	S2-Pt2-Pt1d	88.29(12)

4.3.5. *trans*-Pt(CH₃CSSS)₂ (**19**)

El compuesto **19** consiste en una molécula plana y centrosimétrica, que consta de un átomo central de platino y dos ligandos quelato pertioacetato con simetría *trans* que cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial de simetría P2(1)/n. El átomo de platino presenta una geometría plano cuadrada en la que las posiciones de coordinación están ocupadas por los dos ligandos (figura 4.12a). Las distancias Pt-S son: 2.2961(16) Å y 2.2707(14) Å. Los ángulos S-Pt-S son de 92.09(5)° y 87.91(5)°. El empaquetamiento cristalino consiste en un apilamiento escalonado de moléculas discretas, formando hileras a lo largo del eje *a* (figura 4.12b). La distancia entre los dos anillos quelato de cinco miembros apilados es de 3.641 Å. Tampoco se han detectado trazas del isómero *cis*.

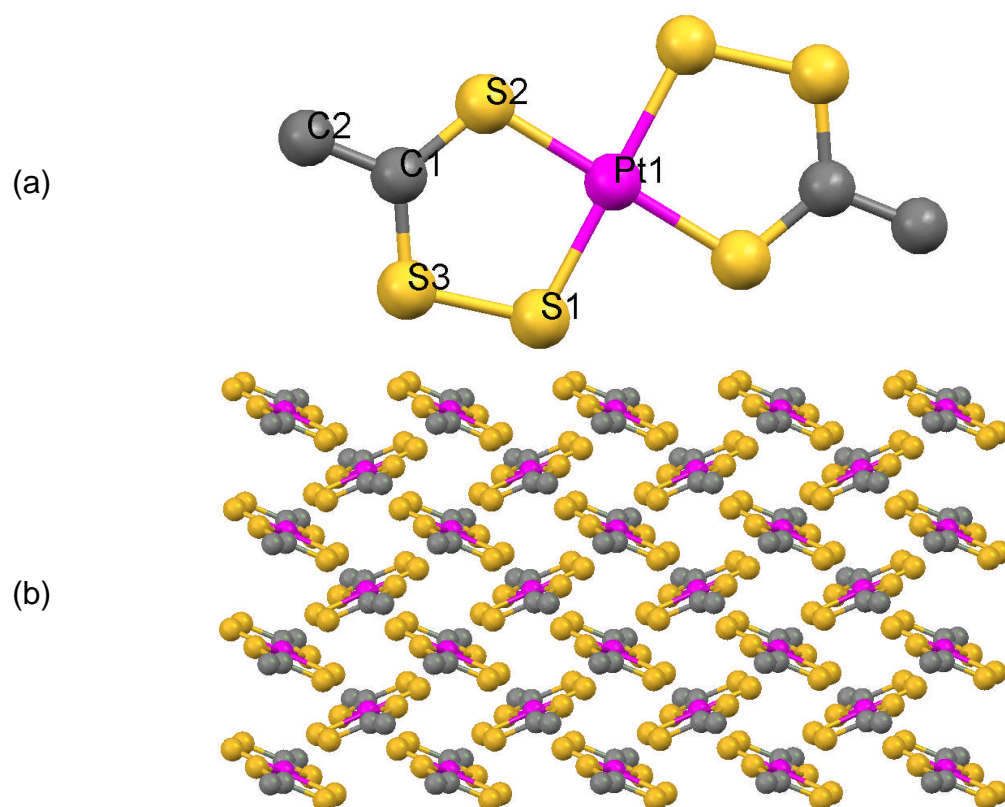


Figura 4.12. (a) Estructura y (b) apilamiento del *trans*-Pt(CH₃CSSS)₂ (**19**).

Tabla 4.10. Datos cristalográficos del compuesto **19**.

	19
Fórmula	C ₄ H ₆ Pt S ₆
Masa molecular (g mol ⁻¹)	441.54
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a (Å)	5.97840(10)
b (Å)	6.19420(10)
c (Å)	14.9075(2)
α (°)	90
β (°)	113.3890(10)
γ (°)	90
Z	2
V (Å ³)	506.684(14)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.894
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	36.94
F(000)	408
θ (°)	6.47 - 70.65
Nº de reflexiones	932
Reflexiones independientes	863
I>2σ(I)	
Parámetros	52
R ₁	0.0289
wR ₂	0.0789
S	1.151
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	1.674, -2.125

Tabla 4.11. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para el compuesto **19**.

Compuesto 19			
Pt1-S2	2.2707(14)	S1-Pt1-S2	92.09(5)
Pt1-S1	2.2961(16)	S2-Pt1-S1 ⁽ⁱ⁾	87.91(5)
S1-S3	2.045(2)	S3-S1-Pt1	106.32(8)
C1-S2	1.667(7)	C1-S2-Pt1	109.9(2)
C1-S3	1.695(6)	C1-S3-S1	107.0(3)
C1-C2	1.501(9)	S2-C1-S3	124.5(4)
C1-C2	1.498(9)	C2-C1-S3	116.5(5)
S2-Pt1-S2	180.0	C2-C1-S2	118.9(5)

4.3.6. $[\text{Pt}_2\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}\}_4\text{I}]_n$ (**20**)

Se ha conseguido resolver la estructura del compuesto **20** a tres temperaturas diferentes. La estructura del polímero consiste en cadenas lineales, generadas por la repetición de tres entidades MMX contenidas en la celdilla unidad. Cada par de átomos metálicos presenta un estado de oxidación formal mixto Pt(II)-Pt(III) y un orden de enlace formal de $\frac{1}{2}$. Los átomos de platino están enlazados a cuatro átomos de azufre de los ditiocarboxilato que actúan como ligandos puente. Las cadenas alquílicas se disponen rodeando la cadena del polímero, que crecen a lo largo del eje *c*. No hay interacciones entre los átomos de azufre de distintas cadenas, estableciéndose entre solamente interacciones débiles de Van der Waals. Los parámetros del cristal medidos en la misma muestra a 100 K (figuras 4.15a y 4.15b) y 293 K (figuras 4.14a y 4.14b) son esencialmente los mismos y corresponden a una celdilla unidad tetragonal centrada en el cuerpo con grupo espacial de simetría *I*4 pero difieren de los obtenidos a 350 K (figuras 4.13a y 4.13b), que corresponden a una celdilla unidad monoclinica con grupo espacial de simetría *C*2/*m*. La fase a 350 K es la que presenta un mayor volumen para su celdilla unidad. En esta fase, el incremento de temperatura en la medida provoca un mayor error en las medidas. Las distancias Pt-Pt de las tres entidades MMX que forman la celdilla unidad son de 2.673(3), 2.677(3) y 2.674(2) Å a 100 K, de 2.693(8), 2.695(5) y 2.674(6) Å a 293 K y de 2.692(6), 2.692(6) y 2.672(11) Å a 350 K. Las distancias Pt-Pt más cortas son las observadas a 100 K, sin embargo, las más largas se encuentran a 298 K. Por el contrario, las distancias Pt-I más largas se hallan en la fase a 100 K y las más cortas en la fase a 298 K, lo cual indica que cuanto mayor es la interacción entre los platinos, más débil es el enlace Pt-I. La orientación de los ligandos cambia radicalmente dependiendo de la fase. Así, a 100 K las cadenas alquílicas se enfrentan las unas a las otras (figura 4.13b), mientras que en las otras dos fases se encuentran dispuestas formando lo que podría denominarse como un molino de viento (figuras 4.14b y 4.15b).

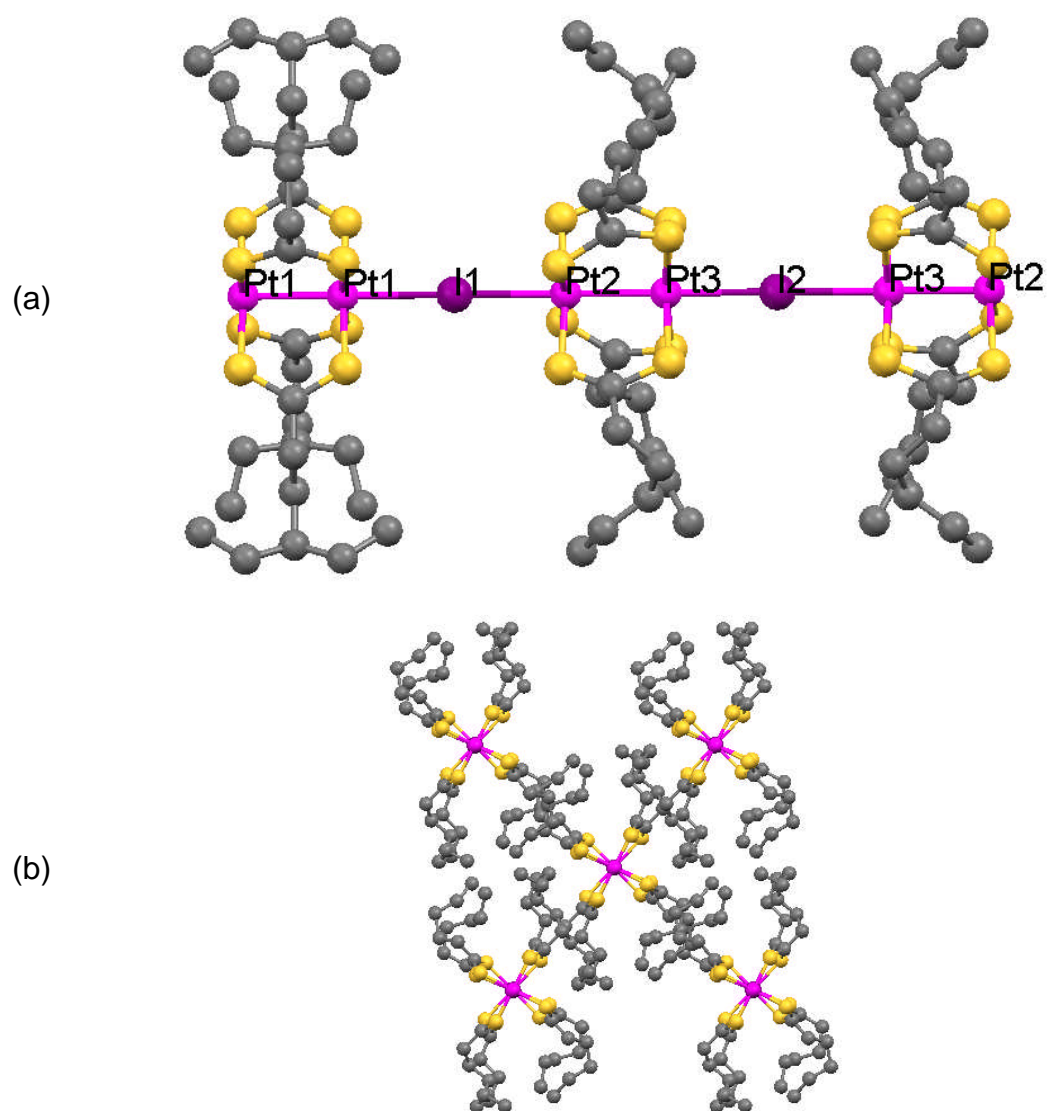


Figura 4.13. Fragmento de una cadena (a) y empaquetamiento (b) de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})_4\text{I}]_n$ (**20**) a 350 K.

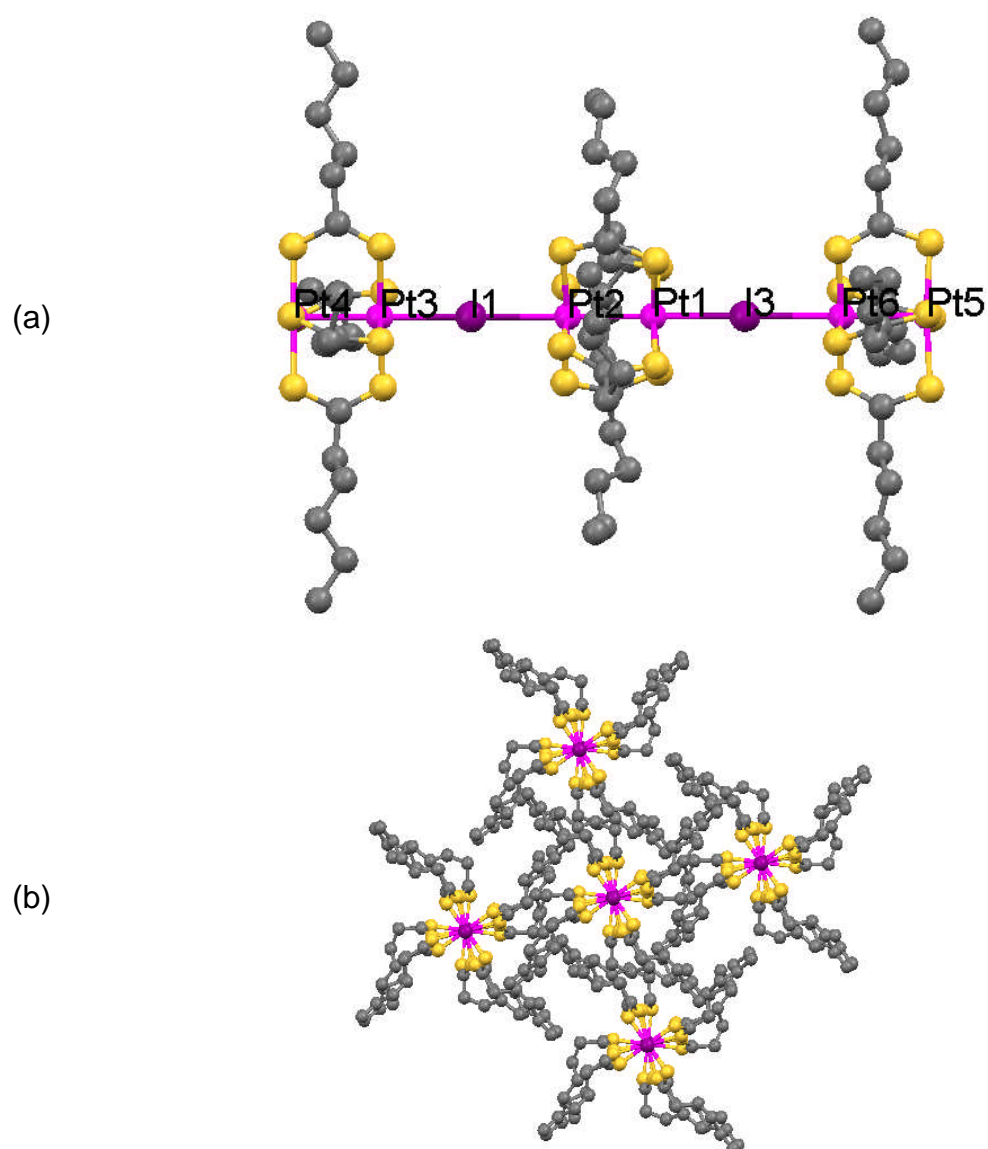


Figura 4.14. Estructura (a) y empaquetamiento cristalino (b) de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})_4\text{I}]_n$ (**20**) a 293 K.

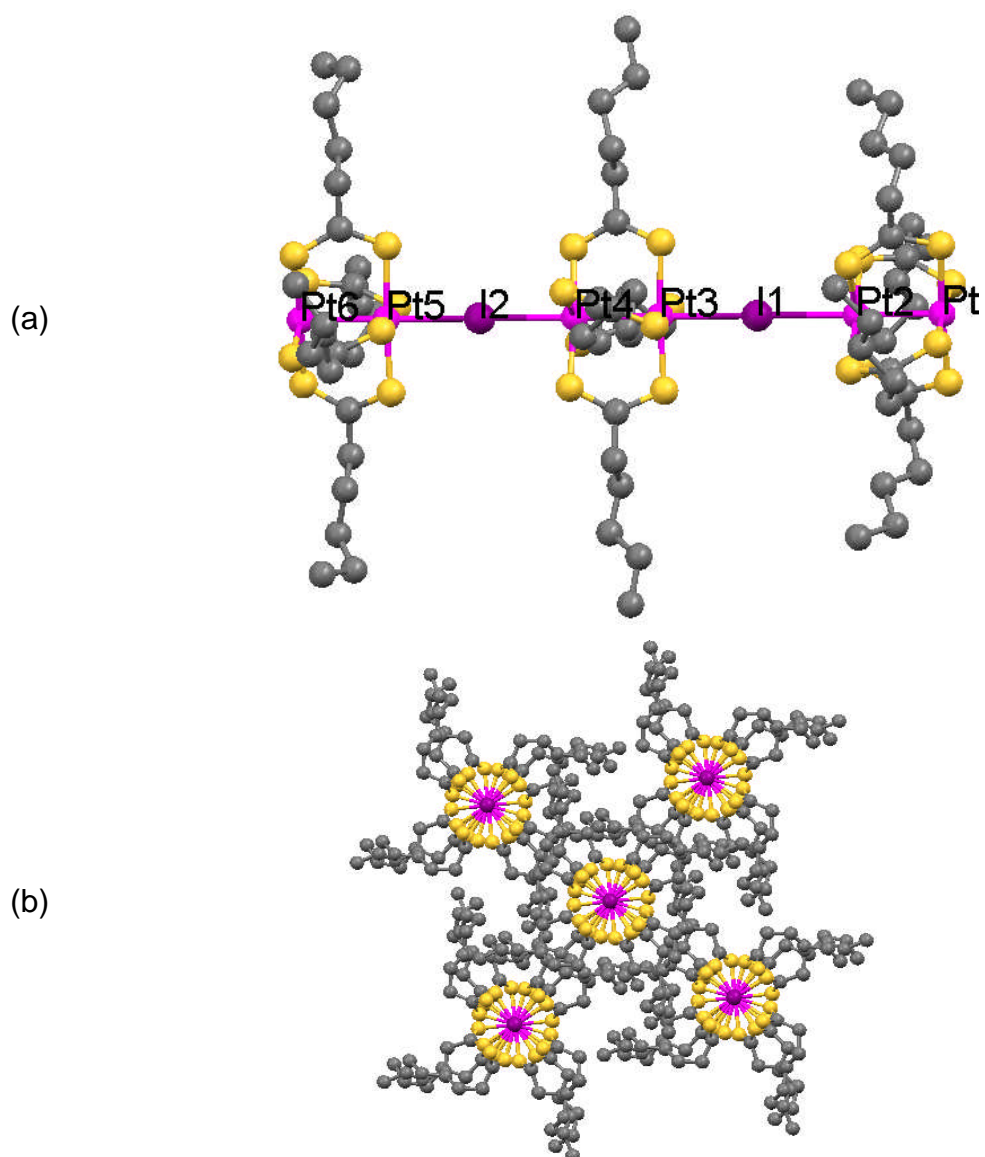


Figura 4.15. Cadena polimérica (a) y empaquetamiento tridimensional (b) de $[\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})_4\text{I}]_n$ (**20**) a 100 K.

Tabla 4.12. Datos cristalográficos del compuesto **20** medidos a 100, 293 y 350 K.

	20 (100 K)	20 (293) K	20 (350 K)
Fórmula	C ₂₄ H ₄₄ I ₁ Pt ₂ S ₈	C ₂₄ H ₄₄ I ₁ Pt ₂ S ₈	C ₂₄ H ₄₄ I ₁ Pt ₂ S ₈
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1106.15	1106.15	1106.15
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	I4	I4	C2/m
a (Å)	13.8294(3)	14.319(2)	18.920(5)
b (Å)	13.8294(3)	14.319(2)	25.992(3)
c (Å)	25.9702(6)	25.897(2)	14.306(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	129.62(1)
γ (°)	90	90	90
Z	6	6	6
V (Å ³)	4966.86(19)	5309.8(11)	5419.1(19)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.219	2.076	2.033
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	9.892	9.253	9.064
F(000)	3150	3150	3150
θ (°)	2.78 - 27.10	2.55 - 25.03	3.21 - 29.23
Nº de reflexiones	4921	3482	20956
Reflexiones independientes	2489	794	2742
I>2σ(I)			
Parámetros	142	142	144
R ₁	0.0401	0.0555	0.0759
wR ₂	0.1106	0.1847	0.2699
S	0.915	0.720	0.651
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	2.803-2.244	2.446-0.701	1.452 -1.466

Tabla 4.13. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para el compuesto **20** medido a 100, 293 y 350 K.

20 (100 K)		20 (293 K)		20 (350 K)	
Pt1-Pt2	2.677(3)	Pt1-Pt2	2.695(5)	Pt1-Pt1 ⁱ	2.672(11)
Pt3-Pt4	2.673(3)	Pt3-Pt4	2.693(8)	Pt2-Pt3	2.692(6)
Pt1-I3 ⁱ	2.948(5)	Pt1-I3 ⁱ	2.891(13)	Pt1-I1	2.999(13)
Pt2-I1	3.099(9)	Pt2-I1	3.043(14)	Pt2-I1	2.981(15)
Pt3-I1	3.049(9)	Pt3-I1	2.883(14)	Pt3-I2	2.988(6)
Pt1-S1	2.325(6)	Pt1-S1	2.33(2)	Pt1-S11	2.20(5)
Pt2-S2	2.312(9)	Pt2-S2	2.29(2)	Pt1-S21	2.15(3)
Pt3-S3	2.325(6)	Pt3-S3	2.350(14)	Pt2-S31	2.19(3)
Pt5-S5	2.314(6)	Pt4-S4	2.23(2)	Pt2-S41	2.35(3)
Pt6-S6	2.318(7)	Pt5-S5	2.31(2)	Pt3-S51	2.27(3)
Pt4-S4	2.317(5)	Pt6-S6	2.246(18)	Pt3-S61	2.42(2)
S1-C11	1.70(2)	S1-C11	1.67(6)	S31-C31	1.69(7)
C11-C12	1.52(2)	C11-C12	1.53(3)	C31-C32	1.52(5)
Pt2-Pt1-I3	180.0(1)	Pt2-Pt1-I3	180.0(8)	I1-Pt1-Pt1	180.0(3)
I3-Pt6-S6	88.6(3)	I2-Pt5-S5	87.4(9)	I1-Pt1-S1	88(1)
S5-C31-C32	117(1)	S2-C11-C12	116(2)	S11-C11-C12	124(2)
C11-C12-C13	113(1)	C11-C12-C13	112(2)	C11-C12-C13	112.1

4.3.7. $\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4\text{I}_2$ (R= $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (21**) y C_6H_{11} (**24**))**

La estructura cristalina de los compuestos **21** y **24** consiste en unidades dimetálicas rodeadas por cuatro ligando ditioácidos puente y con dos átomos de yodo en las posiciones axiales. Los átomos de platino presentan estado de oxidación +3. Cada platino está coordinado a seis átomos con un entorno octaédrico distorsionado (figura 4.16a y 4.17a). Las distancias entre el platino y el plano formado por los cuatro átomos de azufre que le rodean se encuentran entre 0.104 y 0.118 Å. Las distancias Pt-Pt intramolecular son de 2.5916(5) Å y 2.5932(3) respectivamente. Este acercamiento provoca una torsión de los ligandos de 21.12° con respecto a una disposición plano-cuadrada perfecta. Las distancias Pt-S van de 2.2916(15) a 2.3396(19) Å. Las distancias Pt-I son: 2.7561(6) y 2.7454(7) Å para el compuesto **21** y 2.7518(3) Å para el compuesto **18**. En ambos compuestos el ángulo Pt-Pt-I está cerca de los 180°: 179.390(17) y 179.145(10) respectivamente. En las figuras 4.16b y 4.17b se muestra el empaquetamiento de ambos compuestos.

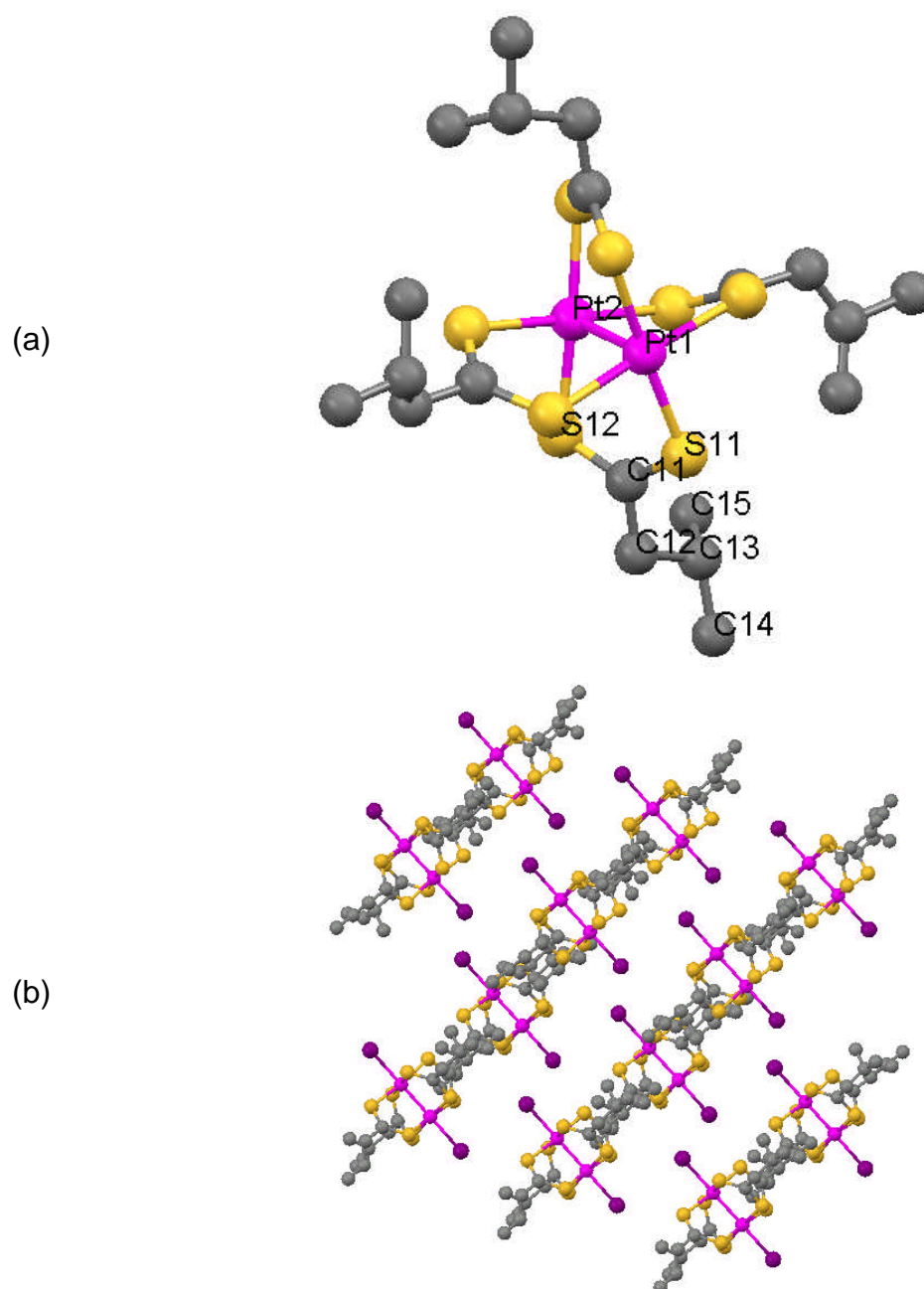


Figura 4.16. (a) Estructura y (b) vista de la red tridimensional del $\text{Pt}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS})_4\text{I}_2$ (**21**).

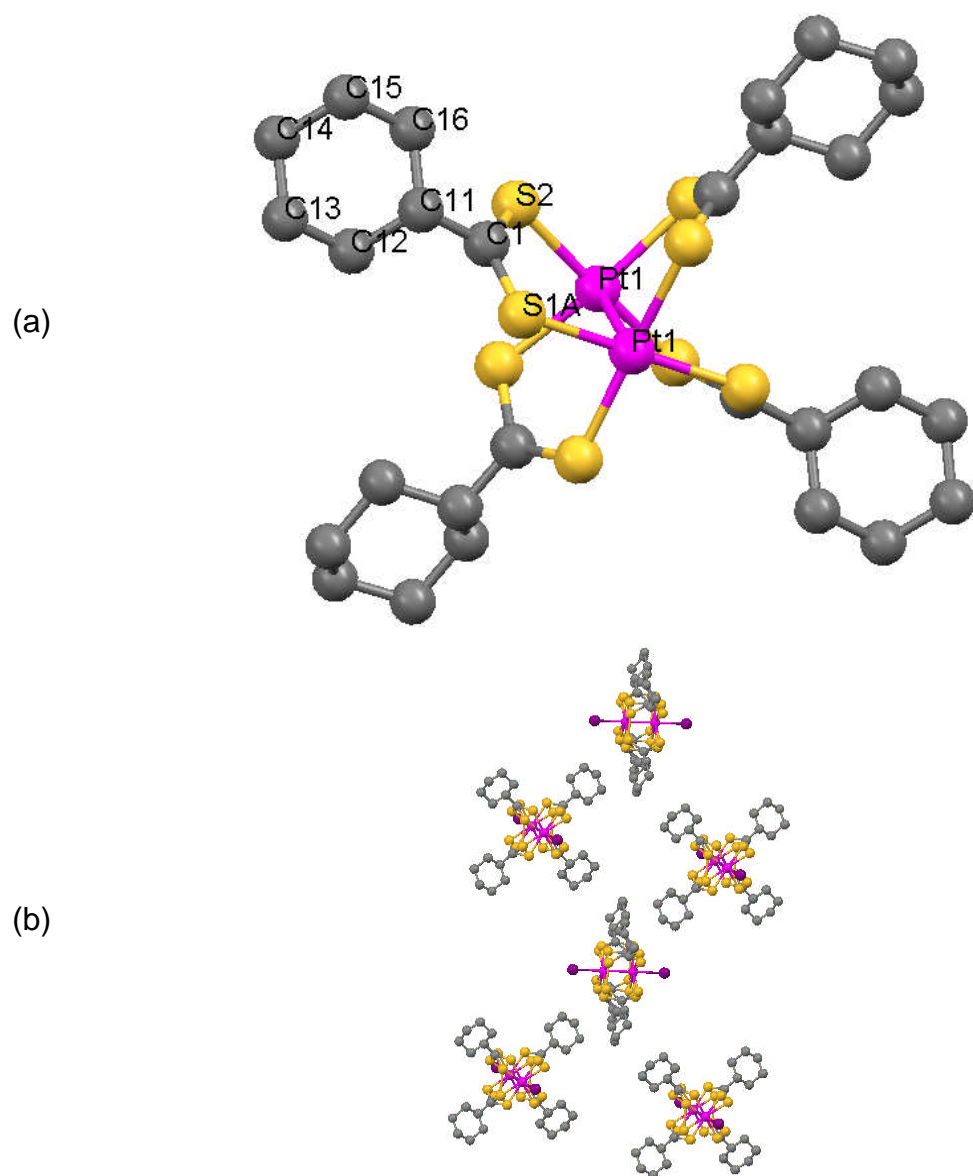


Figura 4.17. (a) Vista de una molécula del complejo y (b) ordenamiento en estado sólido del $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4\text{I}_2$ (**24**).

Tabla 4.14. Datos cristalográficos de los compuestos **21** y **24**.

	21	24
Fórmula	C ₂₀ H ₃₆ I ₂ Pt ₂ S ₈	C ₂₈ H ₄₄ I ₂ Pt ₂ S ₈
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1176.95	1281.09
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P-1	Cmca
a (Å)	9.8347(13)	22.2661(3)
b (Å)	11.9168(16)	9.4064(2)
c (Å)	15.1591(18)	17.7786(2)
α (°)	83.951(6)	90
β (°)	74.126(6)	90
γ (°)	82.006(7)	90
Z	2	4
V (Å ³)	1688.0(4)	3723.62(10)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.316	2.285
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	10.612	9.632
F(000)	1092	2408
θ (°)	2.15 - 27.26	2.61 - 31.00
Nº de reflexiones	7402	2999
Reflexiones independientes	5639	2402
I>2σ(I)		
Parámetros	297	114
R ₁	0.0343	0.0218
wR ₂	0.1068	0.0496
S	1.033	1.104
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	1.142, -2.033	2.382, -1.353

Tabla 4.15. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para los compuestos **21** y **24**.

21		24	
Pt1-Pt2	2.5916(5)	Pt1-Pt1	2.5932(3)
Pt1-I1	2.7561(6)	Pt1-I2	2.7518(3)
Pt2-S2C	2.3292(19)	Pt1-S1	2.2915(15)
Pt1-S1C	2.3333(18)	Pt1-S1	2.2916(15)
S1A-C1A	1.667(7)	S1-C1	1.691(3)
C1A-C2A	1.516(9)	C1-C11	1.508(4)
S1A-Pt1-S1D	89.00(7)	S1-Pt1-S1	112.65(9)
S1C-Pt1-S1A	174.89(6)	S1-Pt1-S2A	153.81(6)
S1C-Pt1-S1B	90.11(7)	S1-Pt1-S2A	92.59(6)
S1B-Pt1-Pt2	92.29(5)	S1-Pt1-Pt1	92.51(4)
S1C-Pt1-I1	86.84(5)	S1-Pt1-I2	87.02(4)
S2C-Pt2-I2	86.30(6)	S2C-Pt2-I2	86.30(6)
Pt2-Pt1-I1	179.390(17)	Pt1-Pt1-I2	179.145(10)
C1A-S1A-Pt1	109.1(2)	C1-S1-Pt1	111.43(12)
S1A-C1A-S2A	126.8(4)	S1A-C1-S2	128.54(19)
C1A-C2A-C3A	112.6(7)	C1-C11-C16	113.4(2)
C2A-C1A-S1A	117.0(5)	C11-C1-S1A	114.3(2)

4.3.8. $\text{Pt}_2(\text{RCSS})_4\text{Br}_2$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (25**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ (**26**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ (**27**) y C_6H_{11} (**28**))**

Los compuestos **25**, **26**, **27** y **28** están formados por dos átomos de platino coordinados a cuatro ditiocarboxilatos en las posiciones ecuatoriales y a dos átomos de bromo situados en las posiciones axiales (figuras 4.18a, 4.19a, 4.20a y 4.21a). La distancia entre los dos metales es de 2.5719(4), 2.5684(3), 2.5876(17) y 2.552(11) Å respectivamente. Las distancias Pt-Br oscilan entre 2.544(6) y 2.5824(7). Los ángulos Pt-Pt-Br están entre los 177.40(2) y 179.20(4)°. En las figuras 4.18b, 4.19b, 4.20b y 4.21b se muestra el empaquetamiento cristalino de los compuestos. El compuesto **28** es el único que cristaliza con una molécula de CH_2Cl_2 por celdilla unidad, tal y como se muestra en las figuras 4.21a y 4.21b.

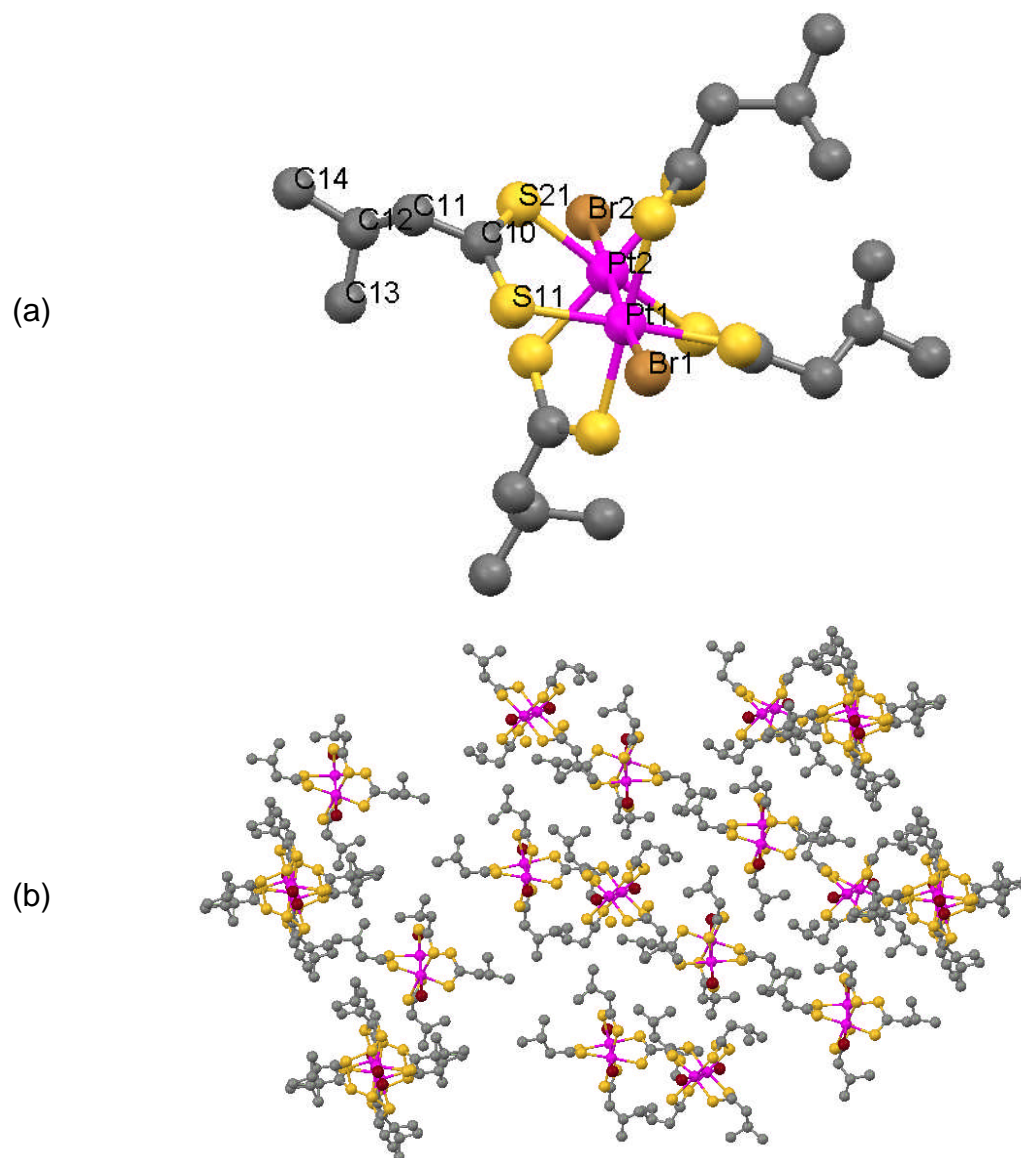


Figura 4.18. (a) Estructura y (b) empaquetamiento del $\text{Pt}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CSS})_4\text{Br}_2$ (**25**).

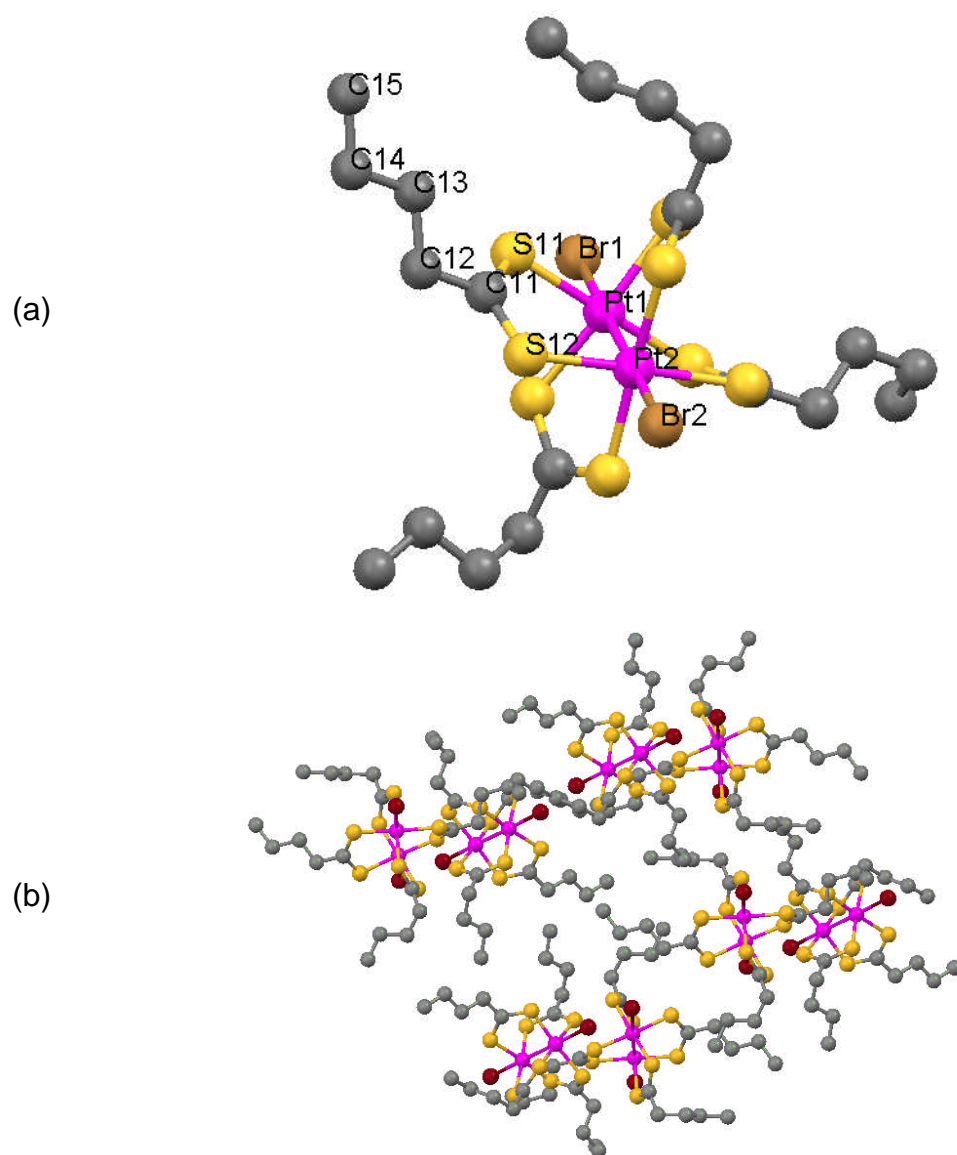


Figura 4.19. (a) Representación del complejo y (b) empaquetamiento del $\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CSS})_4\text{Br}_2$ (**26**).

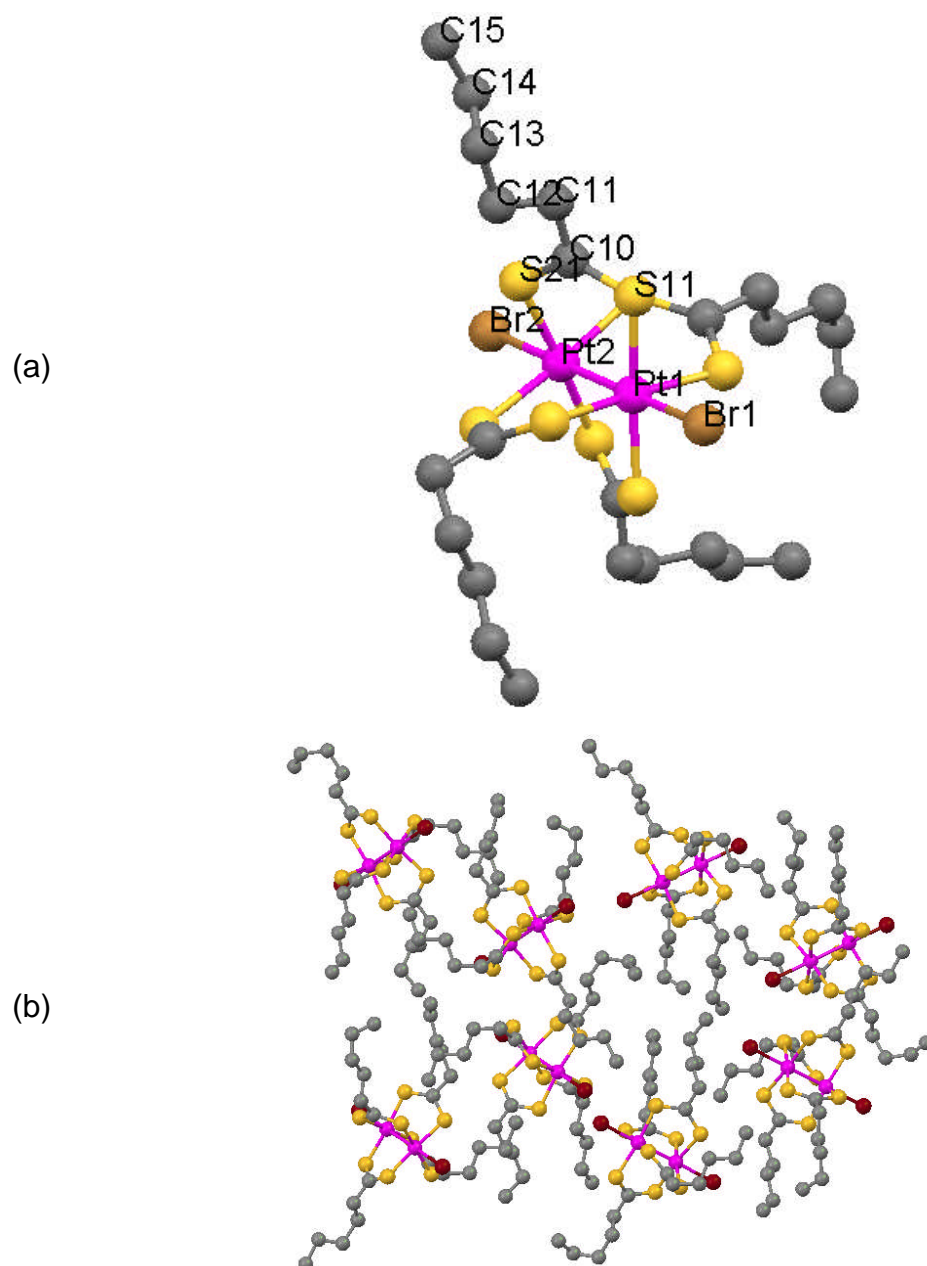


Figura 4.20. (a) Estructura y (b) empaquetamiento tridimensional del $\text{Pt}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})_4\text{Br}_2$ (27).

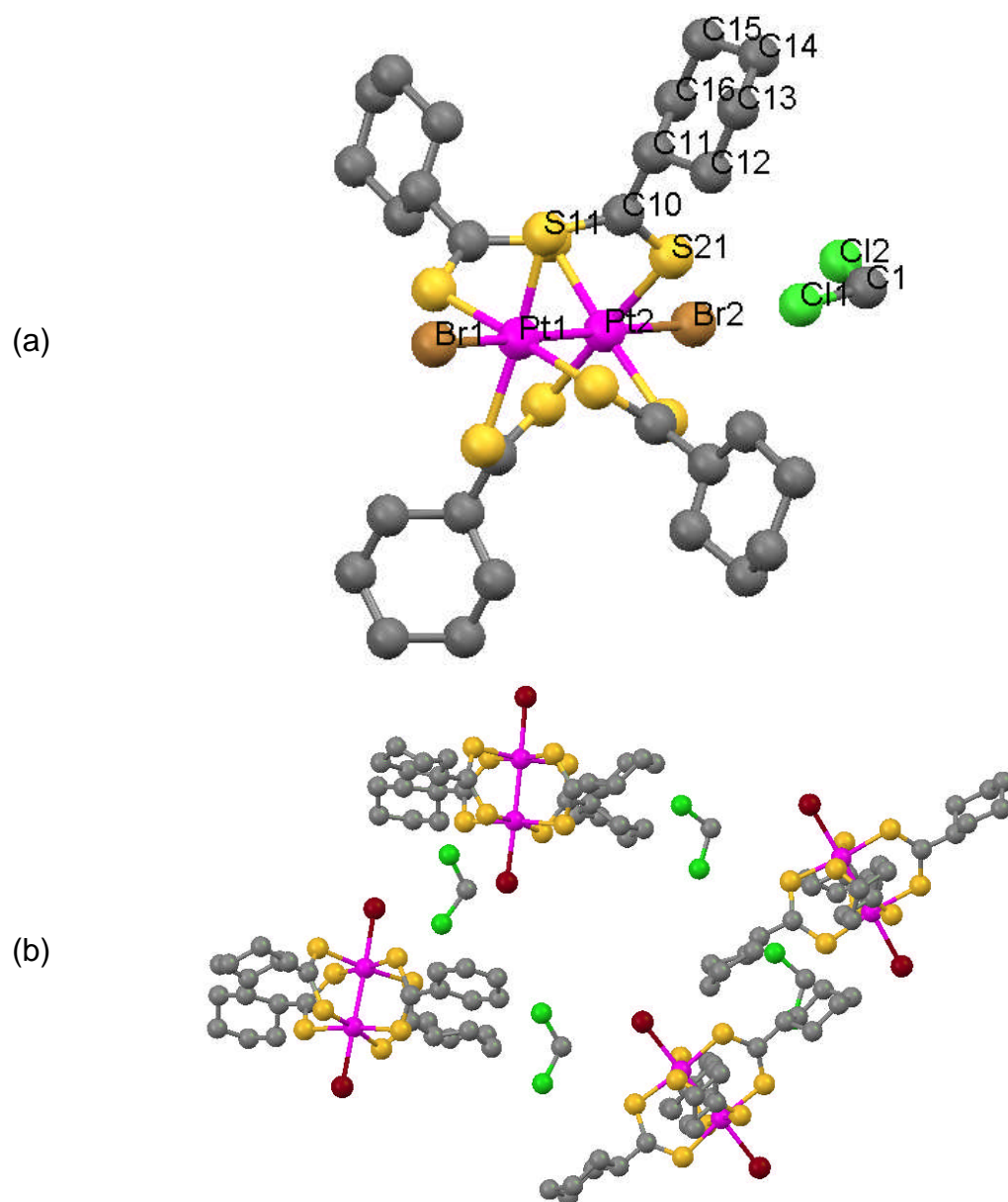


Figura 4.21. (a) Estructura y (b) empaquetamiento del $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CSS})_4\text{Br}_2$ (**28**) en el que se muestran las moléculas de cristalización de CH_2Cl_2 .

Tabla 4.16. Datos cristalográficos de los compuestos **25**, **26**, **27** y **28**.

	25	26	27	28
Fórmula	C ₂₀ H ₃₆ Br ₂ Pt ₂ S ₈	C ₂₀ H ₃₆ Br ₂ Pt ₂ S ₈	C ₂₄ H ₄₄ Br ₂ Pt ₂ S ₈	C ₄₈ H ₇₂ Br ₆ Cl ₆ Pt ₆ S ₂₄
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1082.97	1082.97	1139.07	3281.20
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2(1)/c	P 21 21 21	P21/c
a (Å)	13.4578(11)	16.5945(17)	9.674(13)	17.987(2)
b (Å)	15.6271(13)	20.2363(19)	23.047(19)	22.567(2)
c (Å)	46.413(4)	9.5612(9)	32.66(3)	19.625(2)
α (°)	87.187(3)	90	90	90
β (°)	84.022(2)	100.083(5)	90	94.014(7)
γ (°)	83.267(3)	90	90	90
Z	12	4	8	4
V (Å ³)	9634.1(13)	3161.2(5)	7281(13)	7946.3(15)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.240	2.276	2.078	2.743
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	11.722	11.908	10.346	14.408
F(000)	6120	2040	4336	6096
θ (°)	1.64 - 26.37	1.25 - 29.63	2.20 - 27.11	1.38 - 26.37
Nº de reflexiones	37888	8908	8618	15738
Reflexiones independientes	26560	7387	7332	8078
I>2σ(I)				
Parámetros	1909	293	644	704
R ₁	0.0530	0.0365	0.0375	0.0952
wR ₂	0.1518	0.1086	0.0755	0.3380
S	1.039	1.051	1.083	1.044
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	3.409, -6.609	4.295-5.361	1.487-1.496	6.064, -7.704

Tabla 4.17. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para los compuestos **25**, **26**, **27** y **28**.

25		26		27		28	
Pt1-Pt2	2.5719(4)	Pt1-Pt2	2.568(3)	Pt1 Pt2	2.587(17)	Pt1-Pt2	2.552(11)
Pt1-Br1	2.5789(7)	Pt1-Br1	2.544(6)	Pt1 Br1	2.587(2)	Pt1-Br1	2.559(2)
Pt2-Br2	2.5824(7)	Pt2-Br2	2.574(6)	Pt2 Br2	2.576(2)	Pt2-Br2	2.564(2)
Pt1-S13	2.329(18)	Pt1-S21	2.334(13)	Pt1 S11	2.346(3)	Pt1-S11	2.305(6)
S44-C45	1.709(7)	S11-C11	1.678(6)	S11 C10	1.678(13)	S11-C10	1.66(2)
C10-C11	1.495(10)	C11-C12	1.500(8)	C10 C11	1.526(17)	C21-C22	1.39(4)
Pt2-Pt1-Br1	177.40(2)	Br1-Pt1-Pt2	178.49(16)	Br1-Pt1-Pt2	179.20(4)	Pt2-Pt1-Br1	178.67(7)
S13-Pt1-Br1	85.86(5)	S31-Pt1-Br1	85.71(4)	S11-Pt1-Br1	85.76(10)	S11-Pt1-Br1	85.27(16)
S11-Pt1-Br1	88.71(5)	S11-Pt1-Br1	87.56(4)	S12-Pt1-Br1	87.06(11)	S42-Pt4-Br4	89.1(2)
S13-Pt1-S11	174.57(6)	S31-Pt1-S11	173.19(5)	S14 Pt1 S12	173.23(11)	S11-Pt1-S13	173.7(2)
S13-Pt1-Pt2	91.92(4)	S21-Pt1-Pt2	93.18(3)	S11-Pt1-Pt2	93.50(10)	S11-Pt1-Pt2	93.58(15)
C10-S11-Pt1	108.1(3)	C11-S11-Pt1	109.5(2)	C10-S11-Pt1	108.2(5)	C10-S11-Pt1	108.5(9)
S11-C10-S21	126.8(4)	S12-C11-S11	126.0(4)	S11-C10-S21	127.8(8)	S11-C10-S21	127.1(16)
C11-C10-S11	117.8(5)	C12-C11-S12	116.3(4)	C12-C11-S12	116.3(4)	C11-C10-S11	116.2(17)

4.3.9. $[\text{Au}\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS}\}]_n$ (29)

El compuesto **29** se trata de un polímero de coordinación monodimensional compuesto por átomos de oro unidos a ditioácidos deprotonados. Los átomos de oro se encuentran en un estado de oxidación de +1. Cada ditioácido está unido a dos átomos de oro (figura 4.22a). Así podemos considerar dímeros de oro monopuenteados por el grupo ditio como unidad básica. Cada átomo de oro pertenece al mismo tiempo a dos monómeros adyacentes. Debido a la no equivalencia cristalográfica de diferentes unidades, podemos distinguir hasta cinco monómeros diferentes en la celdilla unidad, así las geometrías de estas varían ligeramente. Las distancias entre los átomos consecutivos en el polímero de oro son: Au1-Au2, 2.9615(6) Å; Au2-Au3, 2.9874(9) Å; Au3-Au4, 2.9927(8) Å; Au4-Au5, 3.0285(9) Å; Au5-Au6, 2.9833(6) Å. Las distancias de enlace entre los átomos de oro y azufre están en el rango de: Au1-S1, 2.313(4) Å; Au2-S2, 2.309(5) Å; Au2-S3, 2.306(5) Å; Au3-S4, 2.305(4) Å; Au3-S5, 2.297(4) Å; Au4-S6, 2.298(4) Å; Au4-S7, 2.298(4) Å; Au5-S8, 2.287(5) Å; Au5-S9, 2.289(4) Å; Au6-S10, 2.304(4) Å.

El empaquetamiento del polímero no es lineal sino que los átomos de oro forman diversas geometrías. Así, aunque la cadena principal puede resumirse en $-\text{Au2}-\text{Au1}-\text{Au2}-\text{Au3}-\text{Au4}-\text{Au5}-\text{Au6}-\text{Au5}-\text{Au4}-\text{Au3}-\text{Au2}-$, se pueden observar diversas interacciones entre los átomos de oro en la misma cadena, debido al distinto ángulo que forman. Así, son lineales las interacciones Au2-Au1-Au2 y Au5-Au6-Au5 (180°), mientras que las otras dos interacciones marcan la desviación hacia el zigzag: Au1-Au2-Au3, $68.414(18)^\circ$; Au2-Au3-Au4, $127.57(3)^\circ$; Au3-Au4-Au5, $130.47(2)^\circ$; Au4-Au5-Au6, $67.845(17)^\circ$. Esto produce un acercamiento e interacción entre las unidades metálicas alternas: Au1-Au3, 3.3444(6) Å; Au4-Au6, 3.3552(6) Å; Au6-Au4, 3.3552(6) Å. El polímero se extiende a lo largo del eje *b*, con ligeras interacciones intermoleculares entre átomos de azufre de polímeros adyacentes (figura 4.22b).

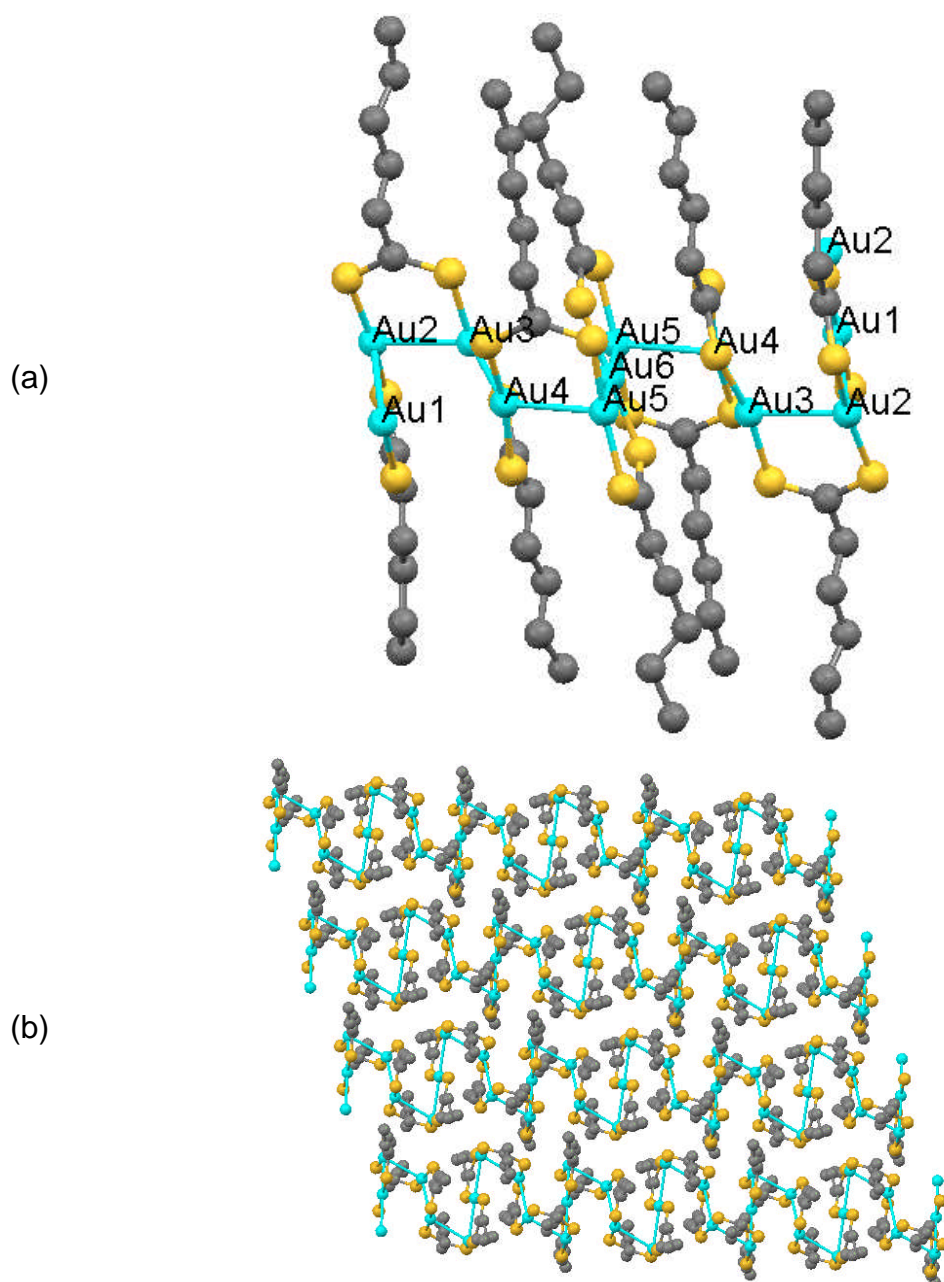


Figura 4.22. (a) Fragmento de una cadena y (b) empaquetamiento cristalino del $[\text{Au}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSS})]_n$ (**29**).

Tabla 4.18. Datos cristalográficos del compuesto **29**.

	29
Fórmula	C ₃₀ H ₅₅ Au ₅ S ₁₀
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1721.17
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8.7491(3)
b (Å)	12.7363(6)
c (Å)	20.8084(9)
α (°)	95.366(4)
β (°)	91.064(3)
γ (°)	108.389(4)
Z	2
V (Å ³)	2187.82(16)
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	2.613
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	17.204
F(000)	1580
θ (°)	2.05 - 28.21
Nº de reflexiones	8790
Reflexiones independientes	5097
I>2σ(I)	
Parámetros	396
R ₁	0.0522
wR ₂	0.1112
S	1.023
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	6.692, -2.976

Tabla 4.19. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) para el compuesto **29**.

29			
Au1-S1	2.313(4)	Au2-Au1-Au3	123.840(16)
Au5-S9	2.289(4)	Au2-Au1-Au3	56.161(16)
Au1-Au2	2.9615(6)	Au1-Au2-Au3	68.414(18)
Au1-Au3	3.3444(6)	S1-Au1-Au3	99.74(9)
Au5-Au6	2.9833(6)	S1-Au1-Au3	80.27(9)
S1-C10	1.660(14)	C10-S1-Au1	113.3(6)
S5-C30	1.707(15)	C11-C10-S2	113.2(11)
C10-C11	1.57(2)	C11-C10-S1	115.4(11)
		S4-C20-S3	132.4(10)
S1-Au1-S1	179.998(2)	S2-C10-S1	131.4(10)
S1-Au1-Au2	90.95(10)	C11-C12-C13	111.9(15)
Au2-Au1-Au2	180.00(2)	C12-C11-C10	120.5(14)

4.4. Métodos Utilizados

4.4.1. Análisis Elemental

Los análisis elementales han sido llevados a cabo en un microanalizador Perkin-Elmer 240-B.

4.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo

Se han realizado los espectros de infrarrojo de todos los compuestos en pastilla de KBr (en una concentración aproximada de 1 mg de compuesto en 100 mg de KBr), utilizando un espectrofotómetro JASCO FT/IR-410.

4.4.3. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN se han realizado con un aparato Bruker AMX-300. En todos los espectros se ha empleado como referencia interna trimetilsilano (TMS). Como disolvente se empleó CDCl_3 , excepto en los compuestos **1**, **2**, **4** y **5** en los que se utilizó $\text{DMSO}-d^6$.

Los espectros de ^{113}Cd RMN llevados a cabo en estado sólido a temperatura ambiente se han realizado en un aparato Bruker AV 400 WB utilizando la técnica CP/MAS (Polarización Cruzada y Giro del Ángulo Mágico). Se ha utilizado una disolución de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ en H_2O 0.1 M como referencia primaria y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como referencia secundaria.

4.4.4. Espectroscopía de UV-visible

Los espectros de UV-visible se realizaron en un espectrofotómetro Hewlett-Packard (Agilent) 8452 empleando cubetas de cuarzo enfriadas hasta la temperatura deseada con nitrógeno líquido en un criostato Unisoku.

4.4.5. Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

Las imágenes de AFM han sido adquiridas en modo dinámico usando un sistema Nanotec Electrónica. Se han empleado puntas Olympus con una constante de fuerza nominal de 0.75 N/m y una punta de forma piramidal de radio nominal < 20 nm. Las imágenes han sido procesadas usando WSxM (software gratuito para la academia <http://www.nanotec.es>) operando a temperatura ambiente al aire.

4.4.5.1. Preparación de los sustratos

Para poder obtener resultados reproducibles se han utilizado sustratos muy planos con funcionalidad química precisamente controlada y preparados justo antes de la deposición química. Se han empleado dos tipos diferentes de superficies comercialmente disponibles: Mica Moscovita y Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG). Ambos se exfolian con cinta adhesiva justo antes de la adsorción de las muestras.

4.4.5.2. Preparación de muestras para AFM

Se siguen los siguientes métodos:

Método 1. Se calienta 1 mg de cristales del compuesto **4** a 200 °C durante 4 horas con el fin de obtener el polímero de coordinación anhídrido. Después se prepara una suspensión en etanol seco (1 mg/mL) y se introduce en un baño de ultrasonidos (200 W, 40 kHz) durante 90 min. La mezcla resultante se centrifuga a 80000 rpm durante 20 min. Finalmente, se deposita una gota del sobrenadante en una mica previamente exfoliada y tratada con aminopropiltriethoxisilano (ATPS). Por último, se deja evaporar.

Método 2. 1 mg del compuesto **4** se trata con 1 mL de NaOH 0.1 M, y la mezcla se centrifuga a 40000 rpm durante 10 min. Se deposita una gota del sobrenadante sobre una mica exfoliada previamente tratada con ATPS. La gota se deja en contacto con la mica durante 10 min. y se lava con agua destilada.

Método 3. Se mezclan 10 μL de una solución acuosa de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10^{-9} M con 20 μL de una solución en agua de 6-MP 10^{-9} M. Se depositan inmediatamente 20 μL de la disolución resultante sobre grafito recién exfoliado. La muestra se deja al aire permitiendo la completa evaporación de la gota. Después la superficie se calienta a 80°C durante 1 hora.

Método 4. 20 μL y 40 μL de una disolución 10^{-10} M del compuesto **14** en CH_2Cl_2 fueron depositadas sobre mica y grafito, respectivamente a temperatura ambiente. Después de 2 min. se seca el disolvente cuidadosamente con una corriente de argón.

Método 5. Una disolución 10^{-4} M del compuesto **14** en CH_2Cl_2 se enfría hasta -50°C y después se diluye a 10^{-10} M en CH_2Cl_2 y se conserva a -50°C . 20 μL y 40 μL de la disolución resultante se depositan sobre mica y grafito, previamente enfriados con nitrógeno líquido, respectivamente. Se introducen las superficies en un “shlenk” sumergido en un baño a -50°C . Después de 2 min. se elimina el disolvente a vacío manteniendo el “shlenk” en el baño frío.

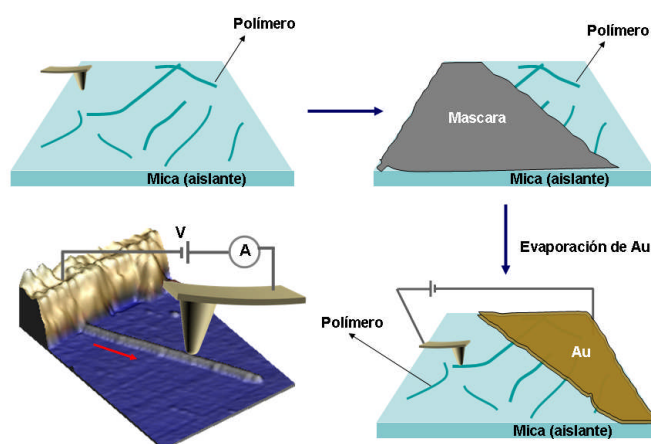
Método 6. Dos disoluciones 10^{-4} M del compuesto **14** en CH_2Cl_2 y THF se sonicen (540 wat., 40 kHz) 60 min. a 27°C . Entonces se diluyen a 10^{-10} M y 20 μL y 40 μL se depositan en mica y grafito, respectivamente. Después de 2 min. se seca el disolvente cuidadosamente con una corriente de argón.

Método 7. Se sonica 1 mg del compuesto **20** en 1 mL de THF (544 wat. 32 kHz) durante 1 h a 30°C . Se diluye esta disolución para obtener otra 10^{-15} g/L de la cual se depositan 10 μL en una mica a diferentes tiempos ($t=0$ y $t=24\text{h}$). La muestra se deja al aire hasta la completa evaporación del disolvente.

Método 8. 1 mg del compuesto **20** se sonica en 1 mL de una mezcla a partes iguales de *n*-hexano y tolueno (272 wat. 16 kHz) durante 15 min. a 30°C . Se prepara una disolución 0.1 g/L diluyendo la anterior y se depositan 10 μL sobre mica a distintos tiempos ($t=0$ y $t=24\text{h}$). La muestra se deja secar al aire.

4.4.5.3. Preparación de muestras para estudios de conductividad en superficie

Para las medidas de conducción eléctrica las puntas de AFM son consecutivamente cubiertas por una capa de 5 nm de cromo y otra de oro de 80 nm. Sobre las muestras, usando una máscara, se evapora oro a 10^{-7} mbar (condiciones de alto vacío) de forma que queden algunas de las fibras parcialmente cubiertas por un electrodo macroscópico (esquema 4.1). El oro se evapora aplicando una corriente de 6 Å durante 15 min, dejando un borde afilado sobre la muestra.



Esquema 4.1. Imagen de AFM de un polímero de coordinación y representación del sistema empleado para realizar la medida de conducción.

4.4.6. Estudios de Conductividad Macroscópica

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo con el método de cuatro contactos. Los contactos se hicieron con hilos de Pt (25 μm de diámetro) a lo largo del eje de crecimiento de los cristales, que en todos los casos presentaban forma de aguja, usando pasta de grafito. Las muestras se midieron en un equipo Quantum Design PPMS-9 a temperatura variable (2 a 350 K) con corrientes entre 10 y 100 nA. Las tasas de enfriamiento y calentamiento fueron de 0.5 y 0.1 K/min respectivamente para los compuestos **14**, **17** y **18** y de 0.2-0.5 K/min para el compuesto **20**.

4.4.7. Medidas de Magnetismo

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable fueron realizadas en el intervalo de 2 a 350 K aplicando un campo magnético de 1 T en una muestra policristalina del compuesto **20** (con una masa de 6.235 mg) en un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID. A los datos experimentales se les corrigió la magnetización del porta muestras y el diamagnetismo del compuesto según las tablas de Pascal ($X_{\text{dia}} = -516 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$).

4.4.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para facilitar la caracterización de los compuestos del tipo MMX se empleó la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), que es una herramienta de gran utilidad para clarificar el estado de oxidación de los iones metálicos especialmente en aquellos compuestos que contienen dos o más átomos del mismo metal en diferente estado de oxidación como es el caso de los compuestos de valencia mixta.

Los espectros de XPS se obtienen haciendo incidir un haz de rayos X sobre la muestra, lo que provoca la excitación de los electrones. Dependiendo del número de electrones que escapan de la superficie y de su velocidad cinética se puede obtener diversa información sobre el compuesto analizado, como la relación existente entre los distintos elementos y su estado de oxidación. La realización de estas medidas requiere condiciones de ultra alto vacío para evitar la contaminación superficial de la muestra.

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador semiesférico que opera a energía de transmisión constante (50 eV). La resolución medida por la anchura de pico a mitad de altura del nivel $\text{Au}4f_{7/2}$ es 1.7 eV. El equipo está provisto de una fuente de emisión de rayos-X MgK_α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) que opera a 12 kV y 10 mA. La presión de trabajo en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de $3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. El área de análisis resultó próxima a 2.9 mm^2 . Se registraron los espectros de los niveles internos $\text{Pt}4f$, $\text{S}2p$, y $\text{C}1s$ barriendo las correspondientes regiones de energía una serie de veces hasta alcanzar una

buena relación señal/ruido. En todos los casos se seleccionó la energía de ligadura del pico C1s de contaminación residual de hidrocarburos a 284.9 eV como referencia de energías. El procesamiento de los espectros se realizó con el programa *XPS peak*. Los espectros se ajustaron mediante la rutina de ajuste de mínimos cuadrados proporcionada con el programa utilizando una suma de funciones Gaussianas y Lorentzianas en la proporción fija (90/10) restando previamente un fondo de tipo Shirley. Las fracciones atómicas superficiales se calcularon a partir de las intensidades de los picos normalizadas mediante factores atómicos tabulados.

Se hicieron medidas de XPS para los compuestos: **14**, **20** y **23**. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.20.

Tabla 4.20. Resultados de XPS para los compuestos **14**, **20** y **23**.

	Pt 4f _{7/2}	S 2p	I 3d _{5/2}
14	72.9 (82) 74.3 (18)	163.2	—
23	74.2	163.3	619.2 (77) 621.3 (23)
20	73.0 (68) 74.7 (32)	163.1	619.2 (53) 621.2 (47)

En el caso del compuesto **14** sólo se debería de ver una señal correspondiente al Pt²⁺, pero se ha detectado otra correspondiente al Pt³⁺. No hay que olvidar que este compuesto es sensible al aire oxidándose con facilidad. Los resultados indican que durante el proceso se ha oxidado un 18 % del platino.

Para el compuesto **23** sólo se aprecia una señal correspondiente al Pt³⁺.

El compuesto **20** presenta una valencia mixta compuesta por Pt³⁺ y Pt²⁺. La intensidad del doblete Pt³⁺ 4f_{7/2} es más débil que el correspondiente al Pt²⁺. Esto puede deberse a la reducción del Pt³⁺ a Pt²⁺ por efecto de la radiación de rayos X.

No se aprecia ningún cambio en la señal del S 2p, lo cual quiere decir que la oxidación tiene lugar sólo en el ión metálico.

También se puede hallar la relación numérica existente entre el átomo de Pt y los demás. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la tabla 4.21.

Tabla 4.21. Relación S/Pt y I/Pt para los compuestos **14**, **20** y **23**.

	S/Pt at	I/Pt at
14	3.73	–
23	3.31	1.01
20	3.29	0.53

La relación S/Pt en todos los casos debería ser 4 y la relación I/Pt debería ser 1 para el compuesto **23** y 0.50 para el compuesto **20**. Por motivos desconocidos, la relación I/Pt experimental da exacta, mientras que la relación S/Pt experimental se desvía ligeramente.

5. Apéndices

5.1. Abreviaturas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
CNT	Nanotubos de Carbono
AFM	Microscopía de Fuerzas Atómicas
STM	Microscopía de Efecto Túnel
6-MP	6-Mercaptopurina
6-TG	6-Tioguanina
m	Metro
μm	Micrómetro (10^{-6} m)
nm	Nanómetro (10^{-9} m)
Å	Amstrong (10^{-10} m)
N	Newton
N/m	Newton / metro
M	Moles / litro
mL	Mililitro (10^{-3} litros)
W	Watio
kHz	Kiloherzio (10^3 herzios)
MHz	Megahertzio (10^6 herzios)
rpm	Revoluciones por minuto
mmol	Milimol (10^{-3} moles)
mV	Milivoltio (10^{-3} voltios)
μA	Microamperio (10^{-6} amperios)
pA	Picoamperio (10^{-12} amperios)
g	Gramo
K	Kelvin
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta
CP/MAS	Polarización Cruzada y Giro del Ángulo Mágico

DMSO-d6	Dimetilsulfóxido deuterado
TG	Termogravimetría
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
SEM	Espectroscopía Electrónica de Barrido
AV	Estado de la valencia promediada
CP	Estado de la polarización de carga
CDW	Estado de la onda de densidad de carga
ACP	Estado de la polarización de carga alterna
ATPS	aminopropiltrietoxisilano

5.2. Microscopía de Fuerzas Atómicas

La caracterización morfológica de moléculas en superficie y el estudio de sus propiedades requiere del uso de microscopías de campo cercano como la Microscopía de Fuerzas Atómicas¹⁵¹ (AFM) y la Microscopía de Efecto Túnel¹⁵² (STM).

La Microscopía de Fuerzas Atómicas es una microscopía de barrido que permite obtener topografías tridimensionales de la superficie de un material y estudiar algunas de sus propiedades físicas con una resolución muy alta. Se basa en la medida del desplazamiento de una micropalanca que al acercarse a la muestra sufre fuerzas de atracción o repulsión de van der Waals. Estas fuerzas son del orden de $10^{-9} - 10^{-12}$ N. La presencia de este tipo de fuerzas es universal y, por lo tanto, no existe requerimiento previo sobre el tipo de muestra. La ventaja que presenta es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma.

Para obtener topografías de la superficie se mantiene constante la interacción entre la punta y la superficie a medida que la muestra se mueve en la dirección X e Y. La muestra se puede mover en las tres direcciones mediante un tubo

¹⁵¹ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 3, 228-231.

¹⁵² Binnig, G.; Rohrer, H. *Helv. Phys. Acta* **1982**, 55, 6, 726-735.

piezoeléctrico. La interacción se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación que ajusta el valor del eje Z del tubo piezoeléctrico aplicando el voltaje apropiado. La imagen topográfica consiste en la representación de estos voltajes. La figura 5.1 muestra los componentes básicos de un microscopio de fuerzas atómicas: la micropalanca, el tubo piezoeléctrico sobre el que se sitúa la muestra y que realiza el barrido y el sistema de detección de la deflexión de la palanca que está formado por el láser y el fotodiodo. La figura 5.2 muestra una fotografía de un microscopio de fuerzas atómicas.

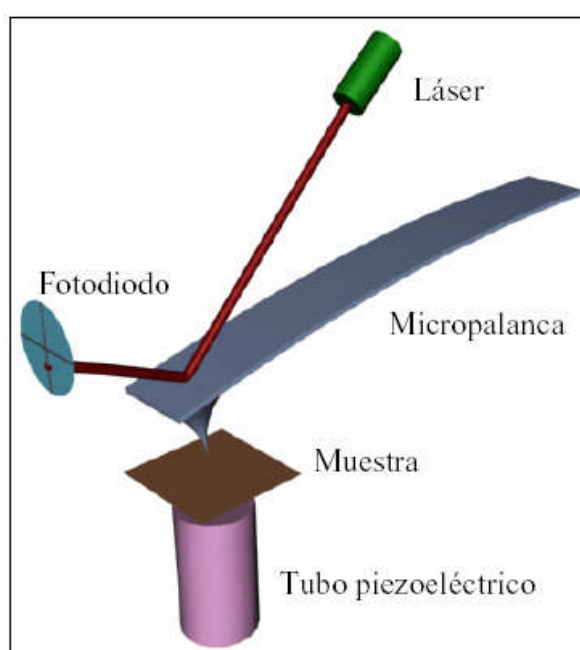


Figura 5.1. Componentes de un microscopio de fuerzas atómicas.

Al final de la micropalanca (que tiene entre 100-200 μm de longitud y 20-40 μm de ancho) se encuentra la punta, que es la parte esencial del sistema, ya que es el sensor de la interacción.

El movimiento de la micropalanca se detecta haciendo incidir un láser, con una $\lambda = 635 \text{ nm}$ y 35 mW de potencia, sobre el extremo de la misma. El haz reflejado se hace incidir sobre un fotodiodo, que actúa como detector de la señal.

La adquisición de datos se realiza de manera digital mediante un procesador digital de la señal (DSP).

La versatilidad de esta técnica permite estudiar diversas propiedades de los materiales depositados en la superficie, como la conductividad eléctrica, la respuesta a un campo eléctrico o el magnetismo. Para realizar estas medidas es necesario emplear puntas adecuadas en cada caso. Por ejemplo, si se emplea una punta conductora se puede medir la conductividad eléctrica y si se coloca una punta magnética pueden medirse propiedades magnéticas.



Figura 5.2. Fotografía de un microscopio de fuerzas atómicas.